PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 15. 1. August 1908. 9. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 16 am 4. August 1908.

INHALT.

Originalmittellungen:

J. Stark und W. Steubing, Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen. S. 481.

R. v. Hirsch, Über den Lichtdruck auf bewegte Flächen und die Mitführung des Lichts. S. 495.

J. E. Almy, Minimum-Funkenpotentiale. S. 498.

B. B. Boltwood, Über die Lebensdauer des Radiums. S. 502.

J. C. Mc Lennan, Über die Radioaktivität von Kalium und anderen Alkalimetallen. S. 510.

G. Berndt, Chemische Reaktionen im Magnetfelde. S. 512.

L. Zehnder, Zur Richtungsbestimmung unterseeischer Schallsignale. S. 519.

W. S. Gripenberg, Über die Anwendung von Selendampf zur Herstellung von lichtempfindlichen Zellen. S. 519.

Besprechungen:

F. Nölke, Das Problem der Entwicklung unseres Planetensystems. S. 520.

M. Möller, Exakte Beweise für die Erdrotation. S. 520.

A. Righi u. B. Dessau, Die Telegraphie ohne Draht. 2. Aufl. S. 520.

Personalien. S. 520.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen.

Von J. Stark und W. Steubing.

§ 1. Einleitung. — Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung früherer Untersuchungen des einen von uns dar. Diese nahmen ihren Ausgangspunkt von der Hypothese[1]), daß die Absorption des Lichtes in einem Bandenspektrum von Fluoreszenz begleitet sei; die praktische Anwendung dieser Hypothese auf Benzol, das im Ultraviolett Absorptionsbanden besitzt, führte zur Auffindung der ultravioletten Fluoreszenz des Benzols. Da nach Hartley die Benzolderivate im allgemeinen Absorptionsbanden besitzen, so war zu vermuten, daß organische Substanzen, welche durch Substitution oder Kondensation vom Benzol erhalten werden, im allgemeinen auch die Fähigkeit besitzen, im sichtbaren oder ultravioletten Spektrum zu fluoreszieren. Durch die Untersuchung[2]) einer allerdings beschränkten Anzahl von Benzolderivaten wurde diese Folgerung bestätigt. Bereits in der ersten Mitteilung war ein Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz und dem lichtelektrischen Effekt vermutet worden. Eine kürzlich erschienene Untersuchung[3]) über die Energetik und Chemie der Bandenspektra führte dann zu einer Begründung und genaueren Formulierung der zuvor nur angedeuteten theoretischen Anschauungen; es ergaben sich auf theoretischem Wege nachstehende Folgerungen.

1. Das Auftreten von Bandenabsorption unterhalb $\lambda = 0{,}5\,\mu$ hat zur Voraussetzung das Vorkommen gelockerter oder ungesättigter Valenzelektronen im Molekül.

2. Das Absorptionsspektrum von Valenzelektronen besteht aus Banden, die nach längeren Wellen laufen, und aus konjugierten Banden, die nach kürzeren Wellen laufen. Die Absorption von Licht in den nach längeren Wellen laufenden Banden ist von einer Fluoreszenz in diesen Banden begleitet.

3. Die Lichtemission der Fluoreszenz unterhalb $\lambda = 0{,}5\,\mu$ hat ihren Ursprung in dem Freiwerden von Energie bei der Wiederanlagerung gelockerter oder ungesättigter Valenzelektronen an ihre Bindungsstellen im Molekül; der Wiederanlagerung geht eine partielle oder totale Abtrennung der Elektronen von ihrem Molekül voraus. Die totale Abtrennung äußert sich in dem Auftreten des lichtelektrischen Effektes, also in dem Auftreten freier negativer Elektronen (langsamer Kathodenstrahlen) an den belichteten Substanzen. Die Fluoreszenz unterhalb $\lambda = 0{,}5\,\mu$ ist demnach begleitet von einer Emission negativer Elektronen.

Die vorstehenden theoretischen Folgerungen machten eine erneute experimentelle Untersuchung fluoreszierender Substanzen wünschenswert und zwar unter den Gesichtspunkten: Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Art der Bandenabsorption, Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und lichtelektrischem Effekt. Wir haben die nachstehende Untersuchung zunächst auf organische Substanzen beschränkt, da allein bei diesen die Konstitution des Moleküls mit einiger Sicherheit aufgeklärt ist; innerhalb der organischen Chemie haben wir vorwiegend einfach gebaute und typische Substanzen gewählt, um für theoretische Folgerungen in chemischer oder physikalischer Hinsicht nach Möglichkeit ein durchsichtiges eindeutiges Material zu schaffen. Die organischen Substanzen bieten außerdem den Vorteil, daß sie sich zumeist

1) Diese Zeitschr. **8**, 81, 1907.
2) Diese Zeitschr. **8**, 250, 1907.
3) Diese Zeitschr. **9**, 85, 1908.

lösen und somit in geringer Konzentration zur Untersuchung bringen lassen.

Über die lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen liegen bereits vereinzelte Beobachtungen von W. Hallwachs[1]) und A. Stoletow[2]) vor; eine größere Anzahl von Substanzen hat später O. Knoblauch[3]) untersucht. Im Jahre 1898 hat G. C. Schmidt[4]) nach einem Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz und dem lichtelektrischen Effekt gesucht; infolge ungünstiger Versuchsbedingungen (Lösung der lichtelektrisch empfindlichen Substanzen) und infolge Beschränkung auf eine geringe Anzahl von Substanzen glaubte er indes, einen Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und lichtelektrischem Effekt verneinen zu müssen. Vor nicht langer Zeit hat A. Pochettino[5]) gefunden, daß Anthrazen und Phenanthren lichtelektrisch sehr empfindlich sind.

§ 2. Methoden. — Zur Untersuchung der Fluoreszenz verwandten wir die spektrographische Methode, welche der eine von uns bereits an früherer Stelle[6]) beschrieben hat. Es wurde also die zu untersuchende Substanz vertikal von oben mit Hilfe einer Quecksilberlampe aus Quarzglas belichtet und das horizontal bei Fluoreszenz emittierte Licht in einen kleinen Quarzspektrographen geleitet. Dieser war das bereits früher verwendete Instrument, das Herr H. Hauswaldt (Magdeburg) in dankenswerter Weise dem einen von uns zur Verfügung gestellt hat. Es ist das kleine Fueßsche Modell, seine Objektive besitzen also eine Brennweite von 15 cm für *Na*-Licht. Es ist vielleicht nicht überflüssig, ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß für die spektrographische Untersuchung der Fluoreszenz Apparate mit kleiner Dispersion und kleiner Brennweite anzuwenden sind. Denn die Fluoreszenzbanden gelöster Substanzen stellen kontinuierliche Spektralbezirke dar; bei konstanter Stärke der Fluoreszenz nimmt darum die Schwärzung der photographischen Platte rasch mit wachsender Dispersion und Brennweite ab.

Das zylindrische Gefäß aus Quarzglas, das zur Aufnahme der Substanzen diente und dicht vor den Spalt des Spektrographen gestellt wurde, hatte eine lichte Weite von 2 cm. Zur Lösung der Substanzen diente in den meisten Fällen Alkohol; Lackmus, Harnsäure, Murexid, Violursäure und violursaures Kalium wurden in Wasser, Anthrachinon und Indigo in konzentrierter Schwefelsäure, Anthrol in Benzol, Benzil in Äther gelöst. Die Konzentration wurde in den meisten Fällen so gewählt, daß 10 mg der zu untersuchenden Substanz in 25 cm^3 Lösungsmittel gelöst wurden; Pyrogallol, Nitrobenzol, Azobenzol, Naphthylamin, Methylanthrazen, Triphenylmethan und Pyridin wurden außerdem bei einer 4 mal kleineren, durch Verdünnung erhaltenen Konzentration untersucht, Indigo und Lackmus bei einer unbekannten Konzentration, bei welcher die Lösungen gerade noch etwas durchsichtig waren; die drei Halogenbenzole wurden in äquimolekularen Konzentrationen, bezogen auf 10 mg Benzol in 25 cm^3, untersucht. Die Expositionsdauer betrug zumeist 20 Minuten, bei einigen stark fluoreszierenden Substanzen nur 10 Minuten, bei sehr schwach oder nachweisbar überhaupt nicht fluoreszierenden Substanzen bis zu 40 Minuten.

Zur Untersuchung des lichtelektrischen Effektes diente ein Dolezalekssches Quadrantenelektrometer; dessen Nadel und eines Quadrantenpaar waren zur Erde abgeleitet, das andere Quadrantenpaar war mit der zu untersuchenden Substanz verbunden. Durch einen Paraffinschalter konnte dieses System (Quadrantenpaar-Substanz) zur Erde abgeleitet bez. isoliert werden. Der flächenhaft ausgebreiteten Substanz war in einem Abstand von 1,5 cm ein Drahtnetz gegenübergestellt; durch dieses hindurch konnte die Substanz mit Hilfe der Quarzlampe vertikal von oben belichtet werden. Das Drahtnetz war mit dem positiven Pol einer Batterie kleiner Akkumulatoren verbunden, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet war. Wurden also unter dem Einfluß des Lichtes an der Oberfläche der Substanz negative Elektronen frei, so wurden diese von dem elektrischen Feld nach dem positiven Drahtnetz getrieben, so daß auf der Substanz selbst eine positive Ladung zurückblieb, die in dem Elektrometer in einer gewissen Zeit $\triangle t$ einen gewissen Ausschlag hervorbrachte. Aus dem in die entsprechende Potentialdifferenz $\triangle V$ umgerechneten Ausschlag und aus der Kapazität C des sich aufladenden Systems konnte dann der lichtelektrische Strom $i = C\frac{\triangle V}{\triangle t}$ berechnet werden als Maß für die lichtelektrische Empfindlichkeit der Substanz unter den speziellen Versuchsbedingungen.

Als Träger der Substanz mußte ein Material gewählt werden, welches einerseits selbst nicht lichtelektrisch empfindlich, andererseits leitend ist. Wir wählten als Träger eine 11 cm lange, 7 cm breite Glasplatte; um ihre Oberfläche, auf welche die zu untersuchende Substanz gebracht werden sollte, leitend zu machen, wurde sie mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kalziumchlorid vor jeder Beob-

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **37**, 666, 1889.
2) A. Stoletow, C. R. **106**, 1593, 1888.
3) O. Knoblauch, Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 531, 1899.
4) G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 708, 1898.
5) A. Pochettino, Lincei Rend. **15**, 171, 1906.
6) Diese Zeitschr. **8**, 81, 1907.

achtung bestrichen, nachdem sie zuvor peinlich gereinigt worden war. An dem Rande, der Kontakt mit der Leitung zum Quadrantenpaar erhalten sollte, war die Glasplatte zweiseitig mit einem 1 cm breiten Stanniolstreifen beklebt, um einen guten Kontakt mit einem dünnen, schwach federnden Kupferdraht zu sichern, der an der Leitung zum Quadrantenpaar saß; der Stanniolstreifen wurde ebenfalls mit $CaCl_2$ bestrichen. Immer, bevor die zu untersuchende Substanz auf die Glasplatte gebracht wurde, wurde die mit $CaCl_2$ bestrichene Glasplatte auf ihre lichtelektrische Empfindlichkeit geprüft; ergab sich der lichtelektrische Strom größer als $0{,}3 \cdot 10^{-11}$ Amp., so wurde die Glasplatte von neuem gereinigt, mit $CaCl_2$ bestrichen und von neuem geprüft. Da wir kleinere lichtelektrische Empfindlichkeiten an den gewählten Substanzen nicht untersuchen wollten, so begnügten wir uns mit der Reinigung der Platte, wenn der lichtelektrische Strom an der unbedeckten Glasplatte kleiner als $0{,}3 \cdot 10^{-11}$ Amp. geworden war. Auf die gereinigte, mit $CaCl_2$ bestrichene Glasplatte wurde dann die Substanz in dünner Schicht bis auf etwa 0,5 cm Abstand vom Rand aufgestreut, oder, wenn sie flüssig war, aufgegossen.

Die lichtelektrische Zelle, in welcher die mit Substanz bedeckte Glasplatte als Kathode diente, hatte die aus der Fig. 1 leicht ersichtliche Konstruktion. Auf einer 16,7 cm langen, 8,8 cm breiten, 0,5 cm dicken Hartgummiplatte waren drei 0,3 cm dicke, 0,9 cm hohe zylindrische Bernsteinträger aufgesetzt, auf diese wurde die Glasplatte aufgelegt. Die Hartgummiplatte war ihrerseits in ein nach oben und nach vorn offenes Gehäuse aus dünnem Kupferblech eingesetzt. Auf dessen 4 Ecken konnte, isoliert durch 3 mm hohe Siegellackstützen, ein Eisendrahtnetz von $2{,}1 \times 2{,}1$ mm² Maschenweite aufgesetzt werden; dieses stand, wie erwähnt, mit dem positiven Pol einer Akkumulatorenbatterie in Verbindung. Über ihm in einem Abstand von 4,8 cm schwebte an einem Draht aufgehängt die Quecksilberlampe, parallel der kürzeren Seite der Glasplatte; sie hatte eine Länge von 11,5 cm, einen äußeren Durchmesser von 1,6 cm und brannte stationär mit 4 Ampere. Die hintere Wand des Gehäuses, aus Kupferblech, war durchbrochen für die Leitung zum Elektrometer. Diese wurde vermittelt durch einen mit Hilfe von Bernstein in einer Glasröhre isolierten Messingdraht; die Glasröhre war außen in Stanniol gehüllt; dieses sowie die Kupferblechhülle waren dauernd zur Erde abgeleitet.

Bei den Beobachtungen wurde in folgender Weise verfahren. Der eine Beobachter besorgte das Einlegen der Glasplatte in die Zelle und die Aufstellung der Lampe und bediente den Schalter, welcher das mit der Substanz verbundene Quadrantenpaar zu erden oder zu isolieren gestattete, und den Schalter, durch welchen an das Drahtnetz die positive Spannung gelegt werden konnte. Der andere Beobachter las die Einstellung des Elektrometers ab, setzte beim Isolieren des Quadrantenpaares eine Stoppuhr in Gang und hemmte sie, sowie der Ausschlag einen gewissen Wert erreicht hatte.

Die Skala des Elektrometers wurde in Intervallen von 12 Volt geeicht; die Kapazität des Systems Quadrantenpaar — Glasplatte wurde bei positiver Ladung des Drahtnetzes (90 Volt) nach der Methode der Ladungsteilung zu 12 cm bestimmt.

Wir haben die gewählten Substanzen mit Absicht nicht in gelöstem Zustande auf lichtelektrische Empfindlichkeit untersucht; ein Fehlen der lichtelektrischen Empfindlichkeit im gelösten Zustand beweist nämlich nicht, daß die Substanz selbst lichtelektrisch unempfindlich ist. Denn wie wir wissen, besteht der lichtelektrische Effekt in dem Austreten langsamer Kathodenstrahlen aus den absorbierenden Molekülen; treffen diese Kathodenstrahlen auf ihrem Wege fremde Moleküle, so werden sie von diesen, wenn ihre Zahl groß ist, aufgehalten und können somit nicht aus dem belichteten festen oder flüssigen Körper in den angrenzenden Gasraum austreten; es ist dann der in Wirklichkeit vorhandene lichtelektrische Effekt latent geworden. In dieser Weise können die

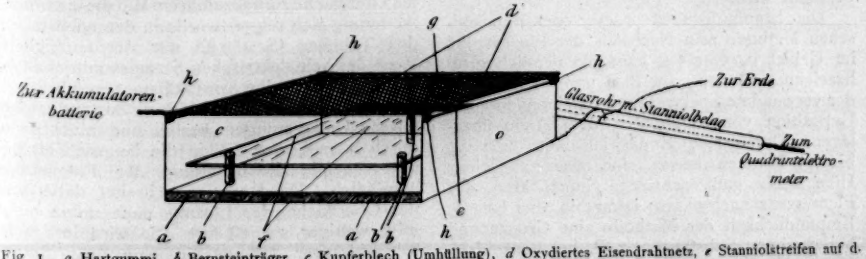


Fig. 1. *a* Hartgummi, *b* Bernsteinträger, *c* Kupferblech (Umhüllung), *d* Oxydiertes Eisendrahtnetz, *e* Stanniolstreifen auf d. Glasplatte, *f* Glasplatte, *g* Ableitung der Glasplatte zum Elektrometer, *h* Siegellackstützen.

lichtelektrisch unempfindlichen Moleküle eines Lösungsmittels die lichtelektrische Empfindlichkeit von gelösten Molekülen verdecken. Diese Schirmwirkung lichtelektrisch unempfindlicher Moleküle (H_2O, $CaCl_2$) haben wir benutzt, um an dem verwendeten Glasplattenträger den lichtelektrischen Effekt des Stanniolstreifens zu verdecken; sie machte sich auch bei der Untersuchung der Benzolsulfosäure geltend. Obwohl nämlich diese Substanz aus Analogie zu anderen Benzolderivaten lichtelektrisch empfindlich sein muß, erhielten wir an ihr keinen lichtelektrischen Strom; sie ist nämlich hygroskopisch und bedeckte sich beim Aufbringen auf die Platte rasch mit einer Wasserhaut und diese schirmte dann die lichtelektrischen Kathodenstrahlen der Benzolsulfosäuremoleküle ab.

§ 3. Grenzen und Fehlerquellen der Untersuchung. — Die vorliegende Untersuchung hat zum Gegenstand die Absorption und Fluoreszenz unterhalb $\lambda = 0{,}5\,\mu$ in theoretischer und experimenteller Hinsicht; der Nachweis der Fluoreszenz wird darum nicht in das ultrarote Spektrum hinein ausgedehnt; da wir keine sensibilisierten Films verwendeten, so reicht in unserer Untersuchung der Nachweis der Fluoreszenz in der Richtung längerer Wellen nur bis ungefähr $0{,}51\,\mu$. In der Richtung kürzerer Wellen liegt die Grenze sowohl für den Nachweis der Fluoreszenz als auch für die sie erregenden Wellenlängen bei ungefähr $0{,}25\,\mu$. Für die Photographie kleinerer Wellenlängen ist nämlich der von uns verwendete Spektrograph ungeeignet. Und was die Erzeugung der Fluoreszenz und des lichtelektrischen Effekts betrifft, so sind die vom Quecksilberlichtbogen unterhalb $0{,}25\,\mu$ emittierten Linien nur wenig intensiv. Wenn also im nachstehenden von einer Substanz gesagt wird, daß ihre Fluoreszenz oder lichtelektrische Empfindlichkeit Null oder gering ist, so bezieht sich dies lediglich auf absorbierte oder emittierte Wellenlängen in dem spektralen Gebiet von $0{,}25$ bis $0{,}5\,\mu$. Es ist sehr wohl möglich, daß die Substanz fluoresziert und den lichtelektrischen Effekt zeigt, wenn sie mit Licht kleinerer Wellenlänge bestrahlt wird.

Die Empfindlichkeit unserer spektrographischen Methode zum Nachweis der Fluoreszenz im Gebiet $0{,}25$—$0{,}5\,\mu$ kann als ziemlich groß bezeichnet werden. Im Blau und Violett wird der verwendete Spektrograph bereits nach einer Exposition von 10 Minuten dem Auge überlegen. Durch eine Expositionsdauer von 30 bis 45 Minuten lassen sich also mit seiner Hilfe auch ganz schwache Intensitäten der Fluoreszenz nachweisen; immerhin aber hat die Empfindlichkeit der Methode eine Grenze und bei gewissen Substanzen, z. B. bei Benzolderivaten mit fremden Chromophoren, bei denen wir eine Fluoreszenz nicht beobachteten, mag in Wirklichkeit trotzdem eine sehr schwache Fluoreszenz vorhanden sein.

Empfindlicher als die spektralanalytische Methode zum Nachweis der Fluoreszenz ist die von uns verwendete elektrometrische Methode zum Nachweis der lichtelektrischen Empfindlichkeit. Bezogen auf unsere Versuchsbedingungen, liegt ihre untere Grenze bei einer lichtelektrischen Stromstärke von $0{,}3 \cdot 10^{-11}$ Amp. Diese Grenze wird nicht gesetzt durch die mögliche Genauigkeit der Messung der Potentialdifferenz $\triangle V$ und der zugehörigen Zeit $\triangle t$, sondern durch die merkbare Empfindlichkeit der die Substanz tragenden Glasplatte und durch die Reinheit der untersuchten Substanzen. Die lichtelektrische Empfindlichkeit kann nämlich bereits durch Spuren fremder Substanzen gefälscht werden, deren Nachweis auf chemischem Wege nicht mehr möglich ist.

Sämtliche untersuchten Substanzen mit Ausnahme des Diacetyls, das von Kahlbaum in Berlin geliefert wurde, wurden von Schuchardt in Görlitz bezogen und zwar in dem reinsten Zustande, in dem sie zu haben waren. Es mag wohl sein, daß bei mehreren Substanzen bereits anfänglich vorhandene Verunreinigungen Störungen verursachten, insbesondere die lichtelektrische Empfindlichkeit zu groß erscheinen ließen. Von größerem Einfluß ist indes zweifellos bei einer Reihe von Substanzen die Verunreinigung durch chemische Reaktionen bei der Belichtung gewesen. Wir stellen im folgenden die Substanzen zusammen, bei denen uns eine Veränderung infolge der Belichtung aufgefallen ist.

Bei der Untersuchung der ungelösten Substanzen auf ihre lichtelektrische Empfindlickkeit wurde der lichtelektrische Strom an Phlorogluzin und Azobenzol mit der Zeit rasch größer, an Chinon, Nitronaphthalin, Anthrol, Diphenylmethan, Pararosanilin, Resazurin rasch kleiner. Diese schnelle Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit infolge der Belichtung ist wohl auf eine chemische Umlagerung an der bestrahlten Oberfläche zurückzuführen. Wo diese zeitliche Änderung sich zeigte, wurde in den nachstehenden Tabellen (S. 489 ff.) nur der anfängliche Wert des lichtelektrischen Stromes mitgeteilt.

Bei einer Reihe von Substanzen führte die Belichtung auch im gelösten Zustande chemische Umlagerungen herbei und machte dadurch in mehreren Fällen die längere Zeit beanspruchende Beobachtung der Fluoreszenz unmöglich. Die Reaktion schreitet dabei von der Oberfläche der Lösung nach unten mehr oder weniger schnell fort. So wird Indigo in schwefelsaurer Lösung in eine grün fluoreszierende Verbindung, Anthrachinon ebenfalls

in schwefelsaurer Lösung in eine rotgelbe, braunrot fluoreszierende Verbindung übergeführt. In alkoholischer Lösung bräunt sich Jodbenzol langsam bei ultravioletter Belichtung, sehr rasch wird Hydrazobenzol zu Azobenzol oxydiert, wie aus der schnell eintretenden Gelbfärbung der anfänglich farblosen Lösung zu schließen ist. Aus der Art des Fluoreszenzspektrums ist ferner bei Chinon, Anthrol, Methylanthrazen, Phenanthren eine chemische Veränderung infolge der ultravioletten Belichtung zu folgern, wie weiter unten noch näher ausgeführt werden wird.

Wie zahlreich und mannigfaltig die chemischen Wirkungen des Lichtes auf organische Substanzen sind, lehren die ausgedehnten und systematischen Untersuchungen von G. Ciamician und P. Silber[1]), und kürzlich hat H. Thiele[2]) interessante Beobachtungen über chemische Wirkungen des ultravioletten Quecksilberlichtes mitgeteilt.

Der Umstand, daß chemische Reaktionen infolge der ultravioletten Belichtung die chemische Definition der untersuchten Substanzen in Frage stellen, ist der unvermeidlich wunde Punkt der vorliegenden Untersuchung. Durch sie büßen die für eine einzelne Substanz gewonnenen Resultate erheblich an Beweiskraft in theoretischer Hinsicht ein. Eine Erkenntnis von Gesetzmäßigkeiten in der Beziehung zwischen Konstitution, Fluoreszenz und lichtelektrischer Empfindlichkeit wird nur durch eine Häufung von einzelnen Beobachtungen zu gewinnen sein.

In diesem Zusammenhang seien folgende Bemerkungen eingeschaltet. Da unterhalb $\lambda = 0{,}25\ \mu$ die chemische Wirkung des ultravioletten Lichtes noch intensiver ist als oberhalb dieser Wellenlänge, so häufen sich für eine Untersuchung der Fluoreszenz und lichtelektrischen Empfindlichkeit unterhalb $\lambda = 0{,}25\ \mu$ die Schwierigkeiten vor allem auch durch schwer kontrollierbare chemische Reaktionen, abgesehen von dem unterhalb $0{,}186\ \mu$ kaum zu überwindenden Hindernis, daß alle Substanzen undurchlässig werden. Ferner dürften chemische Reaktionen eine Rolle spielen bei der Untersuchung der Fluoreszenz niedrig temperierter Körper; die niedrige Temperatur begünstigt nämlich die Ansammlung labiler Neubildungen infolge der ultravioletten Bestrahlung. Diese vom Licht gebildeten Verunreinigungen können fluoreszieren, während der unveränderten Substanz das Fluoreszenzvermögen fehlen mag. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hierin die Erklärung der Beobachtung von E. F. Nichols und E. Merritt[1]) zu suchen ist, daß mehrere organische Substanzen der aliphatischen Reihe bei -186^0 bei Bestrahlung mit dem Lichte eines Funkens zwischen Magnesiumpolen fluoreszieren.

Endlich ist noch der relative Wert unserer Angaben über die Intensität der Fluoreszenz und die Stärke des lichtelektrischen Stromes zu charakterisieren. Wie der eine von uns bereits an früherer Stelle dargelegt hat, leidet der Vergleich der Fluoreszenzintensitäten zweier Substanzen im allgemeinen an dem Mangel, daß er nicht auf die gleiche Menge absorbierten Lichtes bezogen werden kann. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Absorptions- und Fluoreszenzspektren in ihrer spektralen Lage differieren. In der Regel absorbiert dann diejenige Substanz, deren Fluoreszenzspektrum weiter nach Ultraviolett zu liegt, weniger Licht als die andere Substanz; die Beobachtung mag für sie direkt eine geringere Intensität liefern und doch kann sie bei Absorption einer gleich großen Lichtmenge intensiver als die andere Substanz fluoreszieren. An dem gleichen Mangel leidet ein Vergleich der von uns angegebenen lichtelektrischen Stromstärken; auch sie stellen die direkt erhaltenen Werte dar für verschiedene Mengen absorbierten Lichtes. Ferner kommen bei ihnen relative Fehler bis zu 30 Proz. aus dem Grunde vor, daß nicht bei allen Substanzen die auf die Glasplatte ausgebreitete Schicht die gleiche Ausdehnung und Oberflächenbeschaffenheit besaß. Doch dürfte diese Unsicherheit weniger ins Gewicht fallen als die unkontrollierbare Variation der Menge absorbierten Lichtes von Substanz zu Substanz. Bei einigen leicht flüchtigen Substanzen, so bei Benzol, Pyridin und den Xylolen, wurde die Beobachtung des lichtelektrischen Stromes aus folgendem Grunde überhaupt unmöglich. Ist der Druck des von einer Substanz entwickelten Dampfes schon bei Zimmertemperatur oberhalb des Eisendrahtnetzes groß, so wird das von der Lampe kommende wirksame Licht bereits vor dem Netz außerhalb der lichtelektrischen Zelle absorbiert, so daß in dieser selbst kein lichtelektrischer Effekt oder ein zu kleiner wahrgenommen wird.

Aus den vorstehenden Darlegungen folgt, daß der relative quantitative Vergleich der Fluoreszenz und der elektrischen Empfindlichkeit der von uns untersuchten Substanzen nur auf die Größenordnung sich beziehen kann und daß bei der theoretischen Verwertung des einzelnen Resultates stets auf die mögliche Unsicherheit der chemischen Beschaffenheit und

1) G. Ciamcian u. P. Silber, Mem. Accad. Bologna (5) **9**, 569, 1901; (5) **10**, 275, 1903; (6) **1**, 27, 1904; (6) **3**, 15, 1906; (6) **4**, 3, 1906; Rend. Lincei **16**, 825, 1907; **17**, 179, 576, 1908.

2) H. Thiele, Chem. Ber. **40**, 4914, 1908.

1) E. F. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. **18**, 355, 1904; Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 154, 1905.

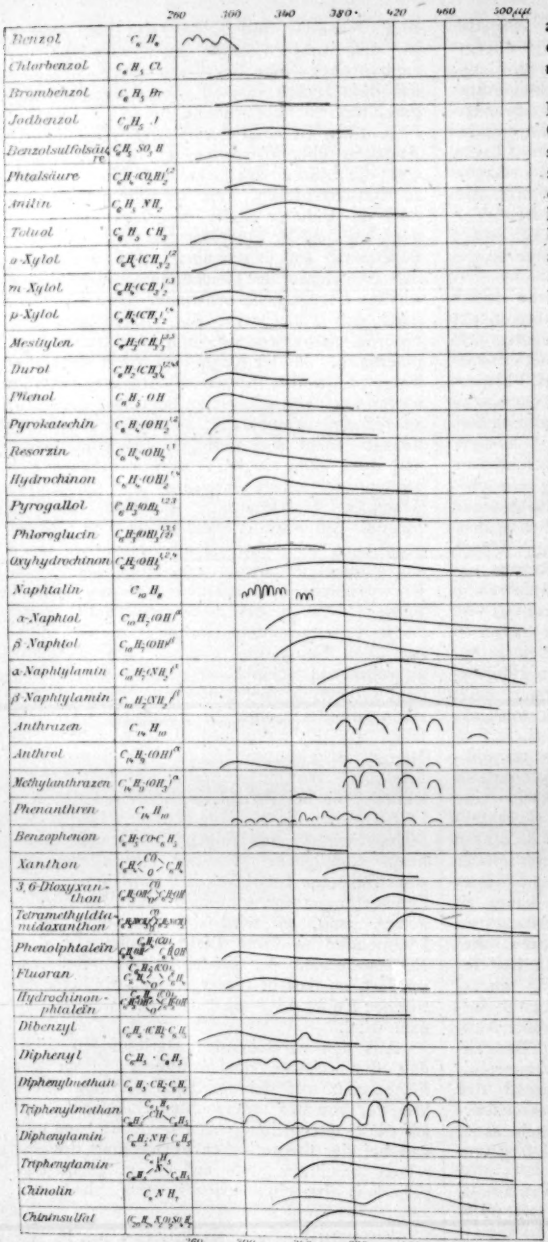


Fig. 2.

auf die Grenzen unserer Untersuchung Rücksicht genommen werden muß.

§ 4. Die Fluoreszenz von Benzolderivaten ohne fremden Chromophor. — Nach den Untersuchungen von W. N. Hartley besitzen Benzol und seine Derivate, die den unveränderten Benzolring enthalten, im Ultraviolett Absorptionsbanden, die nach längeren Wellen abschattiert sind; es ist demnach zu erwarten, daß die Absorption des Lichtes in den ultravioletten Banden des Benzols und seiner Derivate von einer Fluoreszenz begleitet ist. Bei der Prüfung dieser Folgerung sind zwei Fälle zu unterscheiden. Erstens ist der einfache Fall zu untersuchen, daß das Benzolderivat außer dem „Chromophor", den der Benzolring selbst darstellt, nicht noch einen fremden Chromophor als Substituenten für Wasserstoffatome enthält. Zweitens ist der kompliziertere Fall möglich, daß das Benzolderivat noch einen fremden substituierten Chromophor enthält. Und bevor die für diesen zweiten Fall erhaltenen Resultate diskutiert werden, ist der dritte Fall zu untersuchen, daß eine organische Substanz nicht den Benzolring, sondern allein eine chromophore Atomgruppe enthält.

In diesem Abschnitt ist zunächst der erste Fall behandelt. In der Figur 2 sind graphisch die Resultate dargestellt, welche wir über die Fluoreszenz von Benzolderivaten gewonnen haben, die keinen fremden Chromophor enthalten. Horizontal sind die Wellenlängen in $\mu\mu$ der spektrographisch beobachteten Fluoreszenzspektren eingetragen, vertikal in einem willkürlichen Maß die geschätzten Intensitäten der Fluoreszenz. Aus der früheren Untersuchung (J. Stark u. R. Meyer) sind in die Figur die Resultate für Phtalsäure, Benzophenon, Xanthon, 3,6-Dioxyxanthon, Tetramethyldiamidoxanthon, Phenolphtalein, Fluoran und Hydrochinonphtalein übernommen. Aus der verallgemeinernden Diskussion der Resultate haben Anthrol und Methylanthrazen auszuscheiden. Aus der Identität ihrer Fluoreszenzbanden mit denjenigen des Anthrazens ist zu folgern, daß sie durch die ultraviolette Bestrahlung zum Teil

in Anthrazen übergeführt wurden; in der Tat wurde bei diesen Substanzen während der Exposition eine starke Änderung der Fluoreszenzintensität wahrgenommen. Auch Phenanthren zeigt geschwächt die Anthrazenbanden neben anderen offenbar ihm eigentümlichen Banden; es ist darum zu vermuten, daß es durch die Bestrahlung zu einem kleinen Bruchteil in das isomere Anthrazen übergeführt wird.

Die Angabe des Fluoreszenzspektrums für Phlorogluzin müssen wir als fraglich bezeichnen; nur in einigen Aufnahmen erschien eine schwache Andeutung einer Fluoreszenz, in anderen Aufnahmen fehlte indes diese Andeutung. Das Fehlen einer Fluoreszenz bei Phlorogluzin dürfte daraus zu erklären sein, daß das untersuchte Präparat in Alkohol bei Belichtung nicht die Benzolkonstitution besaß. In der Tat ist bekannt, daß Phlorogluzin in einigen Reaktionen nicht wie ein Benzolderivat, sondern wie ein Triketon (1-, 3-, 5-Triketohexamethylen) sich verhält.

Nach diesen Bemerkungen seien im nachstehenden die Gesetzmäßigkeiten zusammengestellt, welche sich aus der Figur 2 ablesen lassen. Benzol und seine Derivate ohne fremden Chromophor besitzen Fluoreszenzbanden, welche ebenso wie die zugehörigen Absorptionsbanden in der Richtung von kleineren nach größeren Wellenlängen laufen. Die kleinsten Wellenlängen besitzt das Fluoreszenzspektrum des mit 6 Wasserstoffatomen verbundenen Benzolringes von 6 Kohlenstoffatomen. Das Fluoreszenzspektrum dieses Benzolringes wird in der Richtung nach längeren Wellen verschoben durch Substitution für eines oder mehrere Wasserstoffatome, durch Kondensation (z. B. Naphtalin) oder Koppelung (z. B. Triphenylmethan) zweier oder mehrerer Benzolringe. Die Verschiebung wächst mit der Zahl der Substitutionen, aber langsamer als die Proportionalität ergeben würde. Das Verschiebungsgesetz gilt nicht bloß für den einfachen Benzolring, sondern auch für kondensierte oder gekoppelte Benzolringe; auch deren Spektrum wird weiter nach längeren Wellen verschoben, wenn an ihnen für ein oder mehrere Wasserstoffatome andere Atome oder Atomgruppen substituiert werden (z. B. Naphtalin und Naphtylamin, Xanthon und Tetramethyldiamidoxanthon). Die verschiebende Wirkung verschiedener substituierter Atomgruppen oder Atome ist ungleich groß. Von den untersuchten Gruppen verschiebt am wenigsten die Methyl-Gruppe (CH_3), am meisten die Amidogruppe (NH_2), in der Mitte zwischen beiden steht die Hydroxylgruppe (OH). Die drei Halogene Cl, Br und J verschieben das Fluoreszenzspektrum des Benzols um so mehr, je größer ihr Atomgewicht ist.

Benzol und seine Kondensationsprodukte (Naphtalin, Anthrazen und Phenanthren) besitzen ein Fluoreszenzspektrum, das aus einzelnen Banden besteht; einzelne Banden kommen auch im Spektrum von Benzolringen vor, die direkt (Diphenyl) oder durch Vermittelung von CH_2-CH_2, von CH_2 oder CH miteinander verkoppelt sind; diese letzteren Substanzen besitzen aber außerdem noch weiter im Ultraviolett einen kontinuierlichen Absorptionsstreifen. Indem für Wasserstoff ein anderes Element oder eine Atomgruppe substituiert wird oder indem Benzolringe durch andere Atome als C und H verkoppelt werden, werden die einzelnen Fluoreszenzbanden zu einem breiten kontinuierlichen Fluoreszenzstreifen zusammengeschmolzen. Einführung eines fremden Atomes in den Benzolring (heterozyklischer Ring) macht die einzelnen Fluoreszenzbanden ebenfalls in einem breiten Streifen verschwinden (z. B. Naphtalin, Chinolin).

Bemerkt sei noch, daß wir bei Pyridin oberhalb $\lambda = 0{,}26\ \mu$ keine Fluoreszenz nachzuweisen vermochten.

§ 5. Mangel der Fluoreszenz bei Substanzen mit einem Chromophor[1]) ohne

1) Anmerkung. — In einer früheren Mitteilung (diese Zeitschr. **9**, 85, 1908; Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 124, 1908) habe ich dargelegt, daß das Auftreten von Bandenspektren unterhalb von $\lambda = 0{,}5\ \mu$ auf die Gegenwart gelockerter Valenzelektronen zurückzuführen ist, und zwar wurde diese Beziehung speziell am Beispiel des Benzolringes diskutiert. Da in der vorliegenden Untersuchung außer dem Benzolring auch andere Chromophore eine Rolle spielen, so seien hier folgende allgemeine Bemerkungen über die Chromophore zur Ergänzung nachgetragen.

Als Chromophore werden in der Regel Atomgruppen bezeichnet, deren Anwesenheit in einem Molekül das Auftreten von Absorption im sichtbaren Spektrum bedingt; im nachstehenden wird indes auch das Ultraviolett in die Diskussion einbezogen; es werden also auch solche Atomgruppen Chromophore genannt, deren Absorptionsbanden im Ultraviolett liegen. Wie erinnert sei, wurde in der früheren Mitteilung zur Darstellung der Sättigung eines Elektrons durch ein fremdes Atom das Zeichen $\rightarrow$, zur Darstellung der Lockerung eines Elektrons das Zeichen —o eingeführt. Mit Hilfe dieser Zeichen sind im nachstehenden die bekanntesten Chromophore dargestellt, und zwar am Anfang einer jeden Reihe die Chromophore ohne Angabe über die spezielle Bindung der gesättigten Valenzen und daneben einzelne Spezialfälle der Bindung der gesättigten Valenzen, wobei B_z den Benzolring bedeutet.

Gemäß der Darstellung in Fig. 3 sind die Chromophore Verbindungen von mindestens zwei mehrwertigen Atomen mit je einem gelockerten Valenzelektron. Das Auftreten von mindestens zwei gelockerten Valenzelektronen in dem Molekül ist eine notwendige Folgerung der Theorie. Denn eine Lockerung eines Valenzelektrons durch den Aufbau eines Moleküls kommt dadurch zustande, daß das eine Elektron ein anderes und somit beide sich wechselseitig abstoßen und von ihrer positiven Atmosphäre sich forttreiben. Außer je einem gelockerten Valenzelektron besitzt ein jedes Atom des Chromophors noch ein, zwei oder drei gesättigte Valenzelektronen; durch diese beteiligt es sich am Aufbau des Moleküls. Hierbei können die zwei Atome des Chromophors sich direkt aneinander binden oder sie können indirekt durch eine einzelne Atomgruppe oder ringartig (Benzol) durch mehrere andere Atomgruppen miteinander verbunden werden. In demselben Molekül können gleichzeitig mehrere gleichartige oder verschiedenartige Chromophore vorkommen; so läßt sich der Benzolring als eine zyklische Verbindung dreier Äthylengruppen auffassen. Der Zwang, der auf die gelockerten Valenzelektronen des

den Benzolring. — Bedauerlicherweise sind nur wenige Substanzen, welche einen Chromophor ohne den Benzolring enthalten, käuflich zu haben. Wir mußten darum unsere Untersuchung auf eine kleine Zahl derartiger Substanzen beschränken. Salpetersäure enthält den Chromophor NO_2, Diacetyl den Chromophor $CO \cdot CO$. Beide Substanzen besitzen Absorptionsbanden, die in der Richtung nach kürzeren Wellen laufen. Wie der eine von uns bereits mitgeteilt hat[1]), ist es ihm trotz variierter Bemühung nicht gelungen, bei diesen Substanzen eine Fluoreszenz bei Bestrahlung mit dem *Hg*-Lichtbogen nachzuweisen.

Harnsäure, Murexid und Violursäure besitzen ebenfalls Chromophore und darum im ultravioletten bez. sichtbaren Spektrum Absorptionsbanden; und zwar laufen diese, soweit darüber Angaben[2]) vorliegen, nach kürzeren

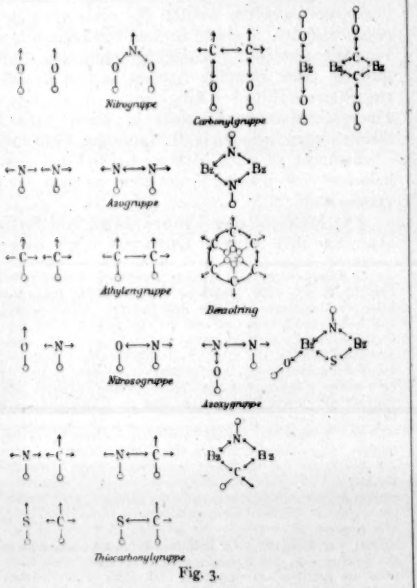


Fig. 3.

Chromophors ausgeübt wird, rührt her von der räumlichen Konfiguration oder Konstitution des Moleküls; die Arbeit der Lockerung der Elektronen wird von der Sättigung der übrigen Valenzelektronen des Moleküls geleistet. Die Lockerung der zwei Valenzelektronen des Chromophors ist darum eine Funktion der ganzen Konfiguration oder Konstitution des Moleküls.

Nun hängt nach den früheren Darlegungen die Lage des Bandenspektrums gelockerter Valenzelektronen von der Größe der Lockerung ab und zwar rückt der Anfang des Bandenspektrums nach um so größeren Wellenlängen, je größer die Lockerung ist. Ist die Lockerung nur gering, so liegen die nach längeren Wellen abschattierten Banden wahrscheinlich im unzugänglichen Ultraviolett, im sichtbaren oder zugänglichen ultravioletten Spektrum liegen die nach kürzeren Wellen abschattierten Banden, für welche die Lichtabsorption nicht von Fluoreszenz begleitet ist. Durch Vergrößerung der Lockerung kann das Absorptionsspektrum so weit verschoben werden, daß die nach längeren Wellen abschattierten Banden im zugänglichen ultravioletten oder sichtbaren Spektrum erscheinen, während die in entgegengesetzter Richtung laufenden Banden ins Ultrarot gerückt sind. Eine derartig weitgehende Lockerung der Valenzelektronen und Verschiebung ihres Bandenspektrums hat beispielsweise durch die Häufung der Äthylengruppen in der zyklischen Verbindung des Benzolringes statt.

Die zunächst rein empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten in der Beziehung zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum unterhalb $\lambda = 0{,}5\,\mu$ bei den Chromophoren speziell bei Benzol lassen sich leicht theoretisch aus dem Prinzip der Lockerung von Valenzelektronen ableiten. Der Einfluß der Substitution erklärt sich folgendermaßen. Wasserstoff besitzt, verglichen mit den übrigen Elementen oder mit Atomgruppen, das kleinste Atomvolumen; wird es darum am Benzolring durch ein anderes Element oder eine Atomgruppe ersetzt, so werden die dem Substitutionsorte zunächst gelegenen gelockerten Valenzelektronen um einen gewissen Betrag von diesem Orte weggedrängt; indem sie sich dabei wechselseitig abstoßen, nimmt ihre Lockerung zu und infolgedessen wird ihr Spektrum nach längeren Wellen verschoben. Werden bei einer Bisubstitution die gelockerten Elektronen von zwei einander diagonal gegenüberliegenden Stellen aus fortgedrängt, so ist aus räumlichen Gründen ihre Lockerung stärker, als wenn sie von zwei benachbarten Stellen aus fortgedrängt werden; aus diesem Grunde ist das Spektrum des Para-Derivats weiter nach längeren Wellen verschoben als dasjenige des Ortho- und Meta-Derivats. Ähnlich erklärt sich, warum bei Naphtalin die α-Substitution das Spektrum stärker verschiebt als die β-Substitution.

Werden zwei Benzolringe in einem Molekül zusammengekoppelt wie in den Phenylbenzolen, dann üben die gelockerten Valenzelektronen des einen Ringes auf diejenigen des anderen bei der Annäherung eine abstoßende Kraft aus, infolgedessen tritt eine wechselseitige Lockerung der Elektronen ein und somit eine Verschiebung ihres Spektrums nach längeren Wellen; die Verschiebung ist hierbei um so größer, je kleiner der Abstand der gekoppelten Benzolringe ist (Dibenzyl, Diphenyl). Über die elektrische wechselseitige Wirkung der gelockerten Valenzelektronen zweier Ringe lagert sich noch die sterische Wirkung der Substitution.

Da die Kondensation zweier oder mehrerer Benzolringe ihre sich wechselseitig abstoßenden gelockerten Valenzelektronen einander noch näher bringt als die Koppelung, so verschiebt sie das Spektrum besonders weit und zwar um so weiter, je mehr Ringe kondensiert werden und je dichter ihre relative Lagerung im Molekül ist (Phenanthren, Anthrazen).

Die wechselseitige Wirkung eines Benzolringes und eines fremden Chromophors auf die Verschiebung ihrer Absorptionsspektren ist zum Teil sterischer Natur (Substitution), überwiegend aber elektrischer Natur. Ähnlich wie bei zwei gekoppelten Benzolringen stoßen sich die gelockerten Valenzelektronen des Chromophors und diejenigen des Benzolringes bei der Zusammenkoppelung in einem Molekül ab, so daß sowohl das Spektrum des Ringes wie dasjenige des Chromophors nach längeren Wellen verschoben wird. In der Tat rücken die Absorptionsbanden der Chromophore am weitesten nach Rot durch die Koppelung mit Benzolringen und andererseits beobachten wir grüne, gelbe und rote Fluoreszenz an Benzolderivaten, die einen Chromophor enthalten.

Da bei der Lockerung der Valenzelektronen Energie im Molekül latent wird, so bedeutet Zunahme der Lockerung Zunahme des Energieinhaltes eines Moleküls. So erklärt sich die Tatsache (vgl. H. Ley, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1303, 907), daß von zwei farbigen stereoisomeren Formen diejenige eine weiter nach Rot zu liegende Absorption hat, welche labil ist, also den größeren Energieinhalt hat.

Wenn die gelockerten Valenzelektronen des Chromophors durch Anlagerung positiver Sphären von fremden Atomen in gesättigte übergeführt werden, so verschwindet abrupt das Absorptionsspektrum des Chromophors (z. B. Chinon—Hydrochinon, Azobenzol—Hydrazobenzol, Indigoblau—Indigoweiß, Benzol—Hexahydrobenzol). J. Stark.

1) Diese Zeitschr. **9**, 356, 1908.

2) W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **51**, 154, 1887.

Tabelle I.

Substanz		Intensität d. Fluoreszenz	Lichtelektrischer Strom in 10^{-11} Ampere
Benzol	C_6H_6	mäßig	nicht beobachtbar
Chlorbenzol	$C_6H_5 \cdot Cl$	schwach	„ „
Brombenzol	$C_6H_5 \cdot Br$	„	0,6 (zu klein)
Jodbenzol	$C_6H_5 \cdot J$	„	0,6 (zu klein)
Benzolsulfosäure	$C_6H_5 \cdot SO_3H$	„	nicht beobachtbar
Anilin	$C_6H_5 \cdot NH_2$	sehr stark	14
Toluol	$C_6H_5 \cdot CH_3$	mäßig	nicht beobachtbar
Ortho-Xylol	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2{}^{1,2}$	„	„ „
Meta-Xylol	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2{}^{1,3}$	„	„ „
Para-Xylol	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2{}^{1,4}$	„	„ „
Mesitylen	$C_6H_3 \cdot (CH_3)_3{}^{1,3,5}$	„	1,4 (zu klein)
Durol	$C_6H_3 \cdot (CH_3)_4{}^{1,2,4,5}$	stark	2,4
Phenol	$C_6H_5 \cdot OH$	sehr stark	2,3
Pyrokatechin	$C_6H_4 \cdot (OH)_2{}^{1,2}$	stark	3,3
Resorzin	$C_6H_4 \cdot (OH)_2{}^{1,3}$	„	3,3
Hydrochinon	$C_6H_4 \cdot (OH)_2{}^{1,4}$	sehr stark	4,3
Oxyhydrochinon	$C_6H_3 \cdot (OH)_3{}^{1,2,4}$	„ „	18
Phlorogluzin	$C_6H_3 \cdot (OH)_3{}^{1,3,5}$	sehr schwach	3,9
Pyrogallol	$C_6H_3(OH)_3{}^{1,2,3}$	mäßig	12,4
Naphtalin	$C_{10}H_8$	„	1,2
α-Naphtol	$C_{10}H_7 \cdot (OH)^{\alpha}$	sehr stark	7,2
β-Naphtol	$C_{10}H_7 \cdot (OH)^{\beta}$	„ „	10,6
α-Naphtylamin	$C_{10}H_7 \cdot (NH_2)^{\alpha}$	„ „	15,6
β-Naphtylamin	$C_{10}H_7 \cdot (NH_2)^{\beta}$	„ „	8,9
Anthrazen	$C_{14}H_{10}$	„ „	12,5
Anthrol	$C_{14}H_9 \cdot (OH)^{\alpha}$	stark	2,7
Methylanthrazen	$C_{14}H_9 \cdot (CH_3)$	sehr stark	15,6
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	„ „	8,2
Dibenzyl	$C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot C_6H_5$	mäßig	2,2
Diphenyl	$C_6H_5 \cdot C_6H_5$	sehr stark	7,6
Hydrazobenzol	$C_6H_5 \cdot (NH)_2 \cdot C_6H_5$	nicht beobachtbar	11,3
Diphenylamin	$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$	sehr stark	17
Triphenylamin	$N \begin{<}{C_6H_5}{C_6H_5}{C_6H_5}$	„ „	22
Diphenylmethan	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	„ „	17
Triphenylmethan	$CH \begin{<}{C_6H_5}{C_6H_5}{C_6H_5}$	„ „	9,9
Chinolin	C_9H_7N	stark	8,8
Chininsulfat	$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2SO_4H_2$	sehr stark	1,1

Wellen. Bei diesen Substanzen, sowie bei violursaurem Kalium konnten wir nun ebenfalls in den Grenzen unserer Untersuchung keine Fluoreszenz nachweisen.

Daß die nach kürzeren Wellen laufenden Absorptionsbanden der sogenannten Chromophore (vgl. die Anmerkung) kein Fluoreszenzvermögen besitzen, geht übrigens auch daraus hervor, daß die Farbstoffe, welche Benzolderivate sind und einen Chromophor enthalten, in der Nähe der Absorptionsbande des Chromophors keine Fluoreszenz zeigen (vgl. § 7 und H. S. Uhler and R. W. Wood, Atlas of absorption spectra, Carnegie Institution, Washington 1907).

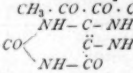
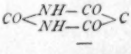
§ 6. Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und lichtelektrischem Effekt. — In der nachstehenden Tabelle I ist für eine Reihe von Benzolderivaten ohne fremden Chromophor die Intensität der Fluoreszenz in einer fünfstufigen Skala, und daneben die Stärke des lichtelektrischen Stromes, bezogen auf unsere Versuchsbedingungen, angegeben, soweit eine Beobachtung der Fluoreszenz bez. des lichtelektrischen Effektes möglich ist. Dieser konnte beispielsweise bei Benzol und den Xylolen infolge der starken Verdampfung dieser Flüssigkeiten (vgl. § 3) nicht beobachtet werden; aus der Analogie zu dem Verhalten der übrigen Substanzen ist indes mit Sicherheit zu folgern, daß auch Benzol und die Xylole lichtelektrisch empfindlich sind.

Die Tabelle I lehrt, daß die Benzolderivate, welche fluoreszieren, auch lichtelektrisch empfindlich sind, und zwar ist im allgemeinen der lichtelektrische Effekt an einer Substanz um so größer, je intensiver ihre Fluoreszenz ist. Eine Ausnahme von dieser Regel macht in der Hauptsache nur das Chininsulfat. Dieses ist im festen Zustand lichtelektrisch wenig empfindlich, fluoresziert dagegen in alkoholischer Lösung sehr stark. Diese scheinbare Ausnahme kann sich entweder daraus erklären, daß das an Atomen sehr reiche Molekül wenig durchlässig für die langsamen lichtelektrischen Kathodenstrahlen ist, oder was wahrscheinlicher

ist, daraus, daß Chininsulfat gelöst eine andere Konstitution besitzt als kristallisiert.

Die Tabelle II enthält Angaben über die lichtelektrische Empfindlichkeit von Substanzen,

Tabelle II.

Substanz		Lichtelektr. Strom in 10^{-11} Amp.
Salpetersäure .	$OH \cdot NO_2$	0
Kalisalpeter . .	$KO \cdot NO_2$	0
Diacetyl . . .	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$	0
Harnsäure . .		3,5
Murexid . . .	—	1,6
Violursäure . .		0,27
Violurs. Kalium	—	1,0

die einen Chromophor ohne den Benzolring enthalten. Wie oben mitgeteilt wurde, fluoreszieren diese Substanzen oberhalb $\lambda = 0{,}25\ \mu$ nicht merkbar, ihre Absorptionsbanden sind nach kürzeren Wellenlängen zu abschattiert. Gemäß Tabelle II sind nun Salpetersäure, Kalisalpeter und Diacetyl bei Bestrahlung mit der *Hg*-Lampe lichtelektrisch unempfindlich. Die Tatsache, daß Harnsäure, Murexid, Violsäure und violsaures Kalium zwar nur wenig, aber immerhin merklich lichtelektrisch empfindlich sind, ohne oberhalb $\lambda = 0{,}25\ \mu$ zu fluoreszieren, möchten wir nicht aus einer geringen Verunreinigung dieser Substanzen durch Benzolderivate als vielmehr in folgender Weise erklären. Infolge der Anhäufung von Chromophoren in einer ringartigen Struktur sind bei diesen Substanzen die nach längeren Wellen laufenden Absorptionsbanden bereits bis an die Grenze des zugänglichen Ultravioletts verschoben; infolgedessen mögen die unterhalb $\lambda = 0{,}25\ \mu$ zwar wenig intensiven, aber bis zu $\lambda = 0{,}2\ \mu$ immerhin vorhandenen Emissionslinien der *Hg*-Lampe den geringen lichtelektrischen Effekt bewirken, während die ihn begleitende Fluoreszenz unterhalb $\lambda = 0{,}25\ \mu$ der weniger empfindlichen und hier auch unzureichenden spektrographischen Beobachtung sich entziehen mußte. Es ist allerdings auch möglich, daß diese Substanzen durch Belichtung zu einem kleinen Bruchteil in Benzolderivate übergeführt werden.

Dafür daß die Absorption des Lichtes in den nach kürzeren Wellenlängen laufenden Banden der Chromophore der Farbstoffe nicht von einem lichtelektrischen Effekt begleitet ist, spricht übrigens auch die Tatsache, daß bei diesen Stoffen (vgl. § 7) der lichtelektrische Strom kleiner ist, obwohl die Absorption des Lichtes bei ihnen stärker ist als bei den analogen Benzolderivaten ohne fremden Chromophor.

Die vorstehenden Resultate machen es zum mindesten sehr wahrscheinlich, daß wenigstens bei den organischen Substanzen der lichtelektrische Effekt und die Fluoreszenz genetisch miteinander verknüpft sind. Die Absorption des Lichtes in den nach Rot abschattierten Banden macht negative Elektronen frei, und zwar ist diese Wirkung ein Volumeneffekt[1]), d. h. es werden im ganzen absorbierenden Volumen aus einzelnen Molekülen negative Elektronen frei, so daß also die absorbierende Substanz durch das Licht ionisiert wird. Dieser Vorgang ist im Prinzip derselbe wie die Ionisierung einer Substanz durch die Röntgenstrahlen. Der Unterschied zwischen beiden Phänomenen in physikalischer Hinsicht ist nur ein gradueller. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist von der Ordnung 10^{-9} bis 10^{-8} cm, diejenige des von uns benutzten Lichtes beträgt 0,25 bis $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm. Gemäß einer auf das Planck'sche Elementargesetz basierten Theorie liegt die Geschwindigkeit der von unseren Lichtwellen erzeugten (sekundären) Kathodenstrahlen[2]) in den Grenzen $1{,}2 \cdot 10^{8}$ und $8{,}5 \cdot 10^{7}$ cm·sec^{-1}, die Geschwindigkeit der von den Röntgenstrahlen erzeugten sekundären Kathodenstrahlen[3]) in den Grenzen $1{,}9 \cdot 10^{10}$ und $6 \cdot 10^{9}$ cm·sec^{-1}. Diese Berechnung wird durch die Beobachtung bestätigt sowohl im Falle der ultravioletten Lichtstrahlen[4]) (0,5—0,25 μ) als auch im Falle der Röntgenstrahlen.[5])

In chemischer Hinsicht ist freilich zwischen den zwei Phänomen insofern ein Unterschied vorhanden, als die ionisierende Wirkung der von uns angewandten Wellenlängen auf gelockerte Valenzelektronen sich beschränkt ohne chemische Dissoziation des absorbierenden Moleküls, während Röntgenstrahlen dank der ihnen eigentümlichen riesigen Energiekonzentration auch ungesättigte und gesättigte Valenzelektronen[6]), ja vielleicht sogar solche negative Elektronen abtrennen mögen, welche im Innern des Atoms liegen; die Abtrennung gesättigter Valenzelektronen durch die Röntgenstrahlung hat eine chemische Dissoziation des absorbierenden Moleküls zur Folge.

Die Energie, welche bei der Erzeugung der sekundären Kathodenstrahlen oder der Abtrennung negativer Elektronen von ihren Mole-

1) J. Stark, diese Zeitschr. **8**, 81, 1907. H. Rubens und E. Ladenburg, Verh. d. D. Physik. Ges. **9**, 749, 1907.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 144, 1905.

3) J. Stark, diese Zeitschr. **8**, 882, 1907; W. Wien, Gött. Nachr. 1907.

4) E. Ladenburg, diese Zeitschr. **8**, 590, 1907.

5) E. Dorn, Lorentz-Jubelband 1900, S. 595; A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. **22**, 429, 1907; P. D. Innes, Proc. Roy. Soc. **79**, 442, 1907; W. Wien, Gött. Nachr. 1907.

6) Nähere Ausführungen über gesättigte und ungesättigte Valenzelektronen an der Oberfläche eines Atoms und über neutralisierende negative Elektronen im Innern eines Atoms finden sich: diese Zeitschr. **9**, 85, 1908; Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **5**, 124, 1908 u. Ber. Berl. Akad. **28**, 554, 1908.

külen gebunden wird, wird bei der Wiederanlagerung der Elektronen ganz oder zum Teil als Lichtenergie in der Erscheinung der Fluoreszenz wieder frei. Schon lange ist unabhängig von verschiedenen Seiten vermutet worden, daß die Fluoreszenz durch eine chemische Reaktion in der fluoreszierenden Substanz bedingt sei. Nach den theoretischen Darlegungen des einen von uns und nach den Resultaten der vorliegenden experimentellen Untersuchung besteht diese Reaktion direkt in der Wiederanlagerung negativer Elektronen, welcher im lichtelektrischen Effekt eine Abtrennung derselben vorausgeht. Aus dem Umstand, daß die Reaktion, welche die Fluoreszenz bedingt, in einer Bewegung einzelner negativer Elektronen besteht, erklärt sich die Tatsache, daß die Erregung und das Verschwinden der Fluoreszenz fast momentan dem Beginn und Aufhören der Bestrahlung folgt; dank ihrer kleinen Masse ist nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit der abgetrennten und sich wieder anlagernden negativen Elektronen eine sehr große. Es ist wahrscheinlich, daß die Erscheinung, welche in der Regel mit Phosphoreszenz bezeichnet wird, bedingt wird durch eine Reaktion zwischen Atomen oder Atomgruppen, also in einer chemischen Dissoziation oder Neubildung von Molekülen besteht; da Atome und Atomgruppen eine viel größere Masse als einzelne negative Elektronen besitzen, so ist ihre Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner als diejenige der letzteren, und aus diesem Grunde folgt das Anklingen und Abklingen der Phosphoreszenz relativ langsam dem Beginn und dem Aufhören der Bestrahlung. Es ist demnach der prinzipielle Unterschied zwischen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz in der verschiedenen Art der stofflichen Reaktionen zu suchen, welche die eine und die andere Erscheinung bedingen. Bemerkt sei noch, daß bei der Fluoreszenz eine Dissoziation oder chemische Umlagerung (Konfigurations-, Konstitutionsänderung) im allgemeinen nicht erfolgt; denn die im lichtelektrischen Effekt abgetrennten negativen Elektronen sind gelockerte Valenzelektronen, welche sich nicht am Aufbau des Moleküls beteiligen. Die chemischen Umsetzungen, welche in einzelnen Fällen die Erregung der Fluoreszenz begleiten, haben mit dieser selbst nichts zu tun; sie sind auch während der Fluoreszenz nicht zyklisch, wie es die Reaktion Abtrennung — Wiederanlagerung der Elektronen ist.

§ 7. Das Verhalten von Benzolderivaten mit einem fremden Chromophor. — Nachdem im vorstehenden der einfache Fall des Benzolderivats ohne fremden Chromophor und der einfache Fall des Chromophors ohne Benzolring hinsichtlich der Fluoreszenz und der lichtelektrischen Empfindlichkeit untersucht worden sind, kann nunmehr der kompliziertere Fall analysiert werden, daß in einem organischen Molekül gleichzeitig ein Benzolring und ein Chromophor zugegen sind. Welches Verhalten bei diesen Substanzen zu erwarten ist, läßt sich durch Kombination der für die zwei einfachen Fälle gefundenen Gesetzmäßigkeiten leicht vorhersagen.

Das Absorptionsspektrum einer organischen Substanz, deren Molekül gleichzeitig einen Benzolring und einen fremden Chromophor enthält, ist eine Superposition des Absorptionsspektrums des Benzolringes und desjenigen des Chromophors. Dabei wird indes sowohl die Lage (Verschiebung) des einen Spektrums wie diejenige des anderen durch den wechselseitigen Einfluß des Benzolringes und des Chromophors auf die Lockerung ihrer Valenzelektronen bestimmt. Das einfallende Licht wird zum Teil von dem Benzolring, zum Teil von dem Chromophor absorbiert; oberhalb $\lambda = 0{,}25\ \mu$ ist nur die Absorption durch den Benzolring von einem lichtelektrischen Effekt begleitet, nicht die Absorption durch den Chromophor. Im Verhältnis zur Gesamtabsorption erscheint darum die lichtelektrische Empfindlichkeit derartiger Substanzen verglichen mit den Benzolderivaten ohne Chromophor verkleinert, indes um so weniger, je größer die Zahl der Benzolringe im Verhältnis zur Zahl der Chromophore im Moleküle ist.

Hinsichtlich der Fluoreszenz lassen sich die möglichen Kombinationen zwischen folgende zwei Grenzfälle fassen. Erstens kann das Fluoreszenzspektrum des Benzolringes mit dem Absorptionsspektrum des Chromophors koinzidieren. In diesem Falle absorbiert der Chromophor das vom Benzolring emittierte Fluoreszenzlicht, und da der absorbierende Chromophor, infolge seines geringen Abstandes vom Benzolring, von diesem in einem großen räumlichen Winkel Licht zugestrahlt erhält, so ist jene Absorption des Fluoreszenzlichtes durch den fremden Chromophor sehr intensiv. Die Fluoreszenz des Benzolderivats ist in diesem Falle zumeist nicht wahrnehmbar, sie ist „latent" geworden. Indes ist hierbei der lichtelektrische Effekt, welcher die latente Fluoreszenz begleitet, in der Regel noch merkbar.

Zweitens kann die Lage des Absorptionsspektrums des Chromophors so weit von der Lage des Fluoreszenzspektrums des Benzolringes differieren, daß dessen Fluoreszenzlicht nur wenig vom Chromophor absorbiert wird. In diesem Falle besitzt das Benzolderivat eine äußerlich merkbare Fluoreszenz.

Wie ein Studium der Tabelle III zeigt, bestätigen sich alle vorstehenden Vorhersagen in einzelnen Fällen der Erfahrung. Die Angaben

Tabelle III.

Substanz		Chromophor	Fluoreszenz		Lichtelektr. Strom in 10^{-11} Amp.
			Spektrale Lage $\mu\mu$	Intensität	
Nitrobenzol	$C_6H_5 \cdot NO_2$		—	nicht beobachtet	6,2
Dinitrobenzol	$C_6H_4 \cdot (NO_2)_2$	"	—	" "	0,9
Trinitrobenzol	$C_6H_3 \cdot (NO_2)_3$	"	—	" "	0,6
Pikrinsäure	$C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot OH$	"	365—408 (390)	sehr schwach	0,4
Nitronaphtalin	$C_{10}H_7 \cdot (NO_2)^{\alpha}$	"	—	nicht beobachtet	3,1
Chinon	$C_6H_4 \cdot O_2$		310–408 (329)	stark (?)	7,7 (?)
Anthrachinon	$C_{14}H_8O_2$	"	—	nicht beobachtbar	1,2
Benzil	$C_6H_5 \cdot (CO)_2 \cdot C_6H_5$	"	—	nicht beobachtet	0,4
Indigo	$C_{16}H_{10}N_2O_2$		—	nicht beobachtbar	6,4
Azobenzol	$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$		—	nicht beobachtet	1,7
Amidoazobenzol	$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	"	—	" "	4,3
Toluylenrot	$C_{15}H_{16}N_4$	"	Gelbrot	stark	15,5
Resazurin	$C_{12}H_7N_2O_3$		Braunrot	mäßig	5,8
Pararosanilin	$C_{19}H_{19}N_3O$		314—436 (359)	stark	7,2
Fuchsin	$C_2H_{20}N_3Cl$	"	349—404 (378)	sehr schwach	9,3
Triphenylrosanilin	$C_{20}H_{19}(C_6H_5)_3N_3HCl$	"	332—436 (362)	stark	3,0
Lackmus	?	?	510—675	mäßig	12,5

für Chinon in der Tabelle sind fraglich. Chinon zeigt nämlich genau dasselbe Fluoreszenzspektrum wie Hydrochinon; es dürfte wohl in dieses durch die ultraviolette Bestrahlung übergeführt werden. In der Tat haben G. Ciamician und P. Silber[1]) auf chemischem Weg den Nachweis geführt, daß Chinon, das in Äthylalkohol gelöst ist, durch Belichtung in Hydrochinon verwandelt wird.

Daß die Nitro- und die Azogruppe nicht unter allen Umständen die Fluoreszenz des Benzolringes latent machen, lehrt die Tabelle IV.

§ 8. Ausdehnung[1]) des Fluoreszenz- und des Absorptionsspektrums. — Wie

Tabelle IV.

Substanz	Fluoreszenzfarbe	Beobachter
Nitromesitylensäure	blauviolett	E. Bamberger u. F. Demuth, Chem. Ber. **34**, 27, 1901.
3-Nitrophtalimid	bläulich	R. Kann, Chem. Ber. **35**, 3857, 1902.
Nitrodiäthylanilin	blau	E. Lippmann u. F. Fleißner, Chem. Ber. **16**, 2768, 1883.
Nitrophenylakridin	grün	F. Ullmann u. H. W. Ernst, Chem. Ber. **39**, 298, 1906.
Nitrorosindulinchlorid	gelblich	F. Kehrmann u. O. Feder, Chem. Ber. **30**, 2637, 1897.
3-Nitrophenonaphtoxazon	zinnoberrot	F. Kehrmann u. E. Gauke, Chem. Ber. **30**, 2170, 1897.
α-Azonaphtalin	ziegelrot	R. Nietzki u. O. Goll, Chem. Ber. **17**, 1877, 1884.

1) G. Ciamician u. P. Silber, Mem. Accad. Bologna **9**, 569, 1001.

1) Anmerkung. Die Erscheinung der optischen Sensibilisation habe ich auf Grund der Hypothese der Koinzidenz von Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum des einzelnen Moleküls zu erklären versucht (diese Zeitschr. 8, 248, 1907) unter Heranziehung der von E. F. Nichols und E. Merritt festgestellten Tatsache, daß die Absorption irgendeiner erregenden Wellenlänge das ganze Fluoreszenzspektrum zur Emission bringt, wenn auch dessen Gesamtintensität um so geringer ist, je näher die absorbierte Wellenlänge dem nach Rot zu liegenden Ende des Absorptionsspektrums ist. In H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie (Bd. IV, S. 1008) hat Herr H. Konen meine Darlegungen einer Kritik unterzogen, die sich auf unbegründete Behauptungen stützt. Herr Konen schreibt zunächst: „In der Tat gehören sehr viele sensibilisierende Stoffe der Klasse der fluoreszierenden Substanzen an, allein Fluoreszenzvermögen und Sensibilisierungsvermögen gehen nicht parallel, im Gegenteil, die sensibilisierende Kraft der Eosinfarbstoffe wächst mit der Abnahme der Fluoreszenz. Hiernach wäre also zu schließen, daß sensibilisierende Kraft und Fluoreszenzvermögen nicht unmittelbar miteinander verknüpft sind." Herr Konen möge eine genauere Motivierung dieses Schlusses mitteilen. Er scheint für den Nachweis eines Zusammenhanges zwischen

E. F. Nichols und E. Merritt[1]) durch Messungen experimentell festgestellt haben, ist die Intensitätsverteilung in einem Fluoreszenzspektrum einer Substanz bei gegebener Konzentration unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes; dagegen ist die Gesamtintensität der Fluoreszenz abhängig von der erregenden Wellenlänge, und zwar ist sie um so größer, je weiter das erregende Licht im Absorptionsspektrum nach kürzeren Wellenlängen rückt. Gemäß dem theoretischen Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung ist die Absorption des Lichtes in Banden, die nach längeren Wellen laufen, verknüpft mit einer Fluoreszenz und zwar sollen das Spektrum der Fluoreszenz und das konjugierte erregende Absorptionsspektrum in der Weise koinzidieren[1]), daß jede Wellenlänge, welche emittiert werden kann, auch absorbiert wird und umgekehrt. Diese Vermutung wurde zunächst für das einzelne fluoreszierende Molekül ausgesprochen. Bei der Ausdehnung auf ein fluoreszierendes Medium ist zu beachten, daß das nach außen aus dem Medium tretende Fluoreszenzlicht durch die Absorption im Innern geschwächt wird. Wenn auch für das einzelne Molekül die Größe der Absorption und die Intensität der Absorption einander parallel gehen mögen, so werden für ein Medium gerade umgekehrt die Wellenlängen stärkster Absorption im Fluoreszenzspektrum eine geringe Intensität besitzen, wenigstens bei großer Konzentration und großer Schichtdicke. Die Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum eines Mediums ist nämlich in der Weise von der Schichtdicke und der Konzentration der fluoreszenzfähigen Substanz abhängig, daß mit abnehmender Konzentration und Schichtdicke, also mit abnehmender Absorption die Fluoreszenzintensität der stärker absorbierten Wellenlänge relativ zur Intensität der schwächer absorbierten Wellenlängen größer wird. Daß diese Beziehung in Wirklichkeit statt hat, ist von verschiedenen Seiten, insbesondere von E. F. Nichols und E. Merritt durch Beobachtungen gezeigt worden. Und um ein Mißverständnis auszuschließen, sei ausdrücklich bemerkt, daß die Intensitätsverteilung in den oben graphisch mitgeteilten Fluoreszenzspektren nicht allgemein, sondern nur bei der von uns gewählten Schichtdicke und Konzentration gültig ist.

Die Hypothese von der spektralen Koinzidenz der Fluoreszenz und Absorption haben wir an den typischen Substanzen: Benzol, Naphtalin und Anthrazen auf Grund folgender Überlegung zu prüfen versucht. Bei höherer Konzentration wird leicht der nach Rot zu liegende Teil des Fluoreszenzspektrums erhalten; dieser Teil gelangt demnach bei den meisten Substanzen zur Beobachtung; um den nach kürzeren Wellen zu liegenden Teil des Fluoreszenzspektrums zu erhalten, hat man die Konzentration so weit zu erniedrigen, als die Empfindlichkeit der Methode zur Beobachtung des Fluoreszenzlichtes zuläßt. Da einerseits die von einem Volumenelement des fluoreszierenden Mediums ausgesandte Fluoreszenzintensität proportional der Konzentra-

---

Fluoreszenz und Sensibilisierung eine Proportionalität zwischen der sensibilisierenden Kraft und der äußerlich wahrnehmbaren Fluoreszenz einer Substanz zu postulieren. Es wäre interessant, von Herrn Konen zu erfahren, auf welchem Wege er eine so einfache quantitative Beziehung gefunden hat zwischen der spektral variablen Empfindlichkeit des Bromsilberkorns und der nach einem anderen Gesetz spektral variablen Intensität der Fluoreszenz bei Substanzen, deren äußerlich wahrnehmbare Fluoreszenz zumeist noch durch die Gegenwart eines fremden Chromophors in einer von Substanz zu Substanz verschiedenen Weise geschwächt wird. Wenn sich Herr Konen diese Beziehungen etwas eingehender überlegt, dann wird er auch nicht dem von mir unternommenen Erklärungsversuch den Vorwurf machen, es sei in ihm nicht berücksichtigt, daß „die Sensibilisierung durchweg nicht für den Teil des Spektrums am stärksten ist, für welchen die Absorption am stärksten ist, für welchen also auch nach der Theorie von Stark die latente Fluoreszenz am stärksten sein sollte, sondern für etwas längere Wellen". Diese letzte Folgerung zieht Herr Konen zu Unrecht aus meinem Erklärungsversuch, indem er offenbar aus meinen Darlegungen einseitig nur den vermuteten Zusammenhang zwischen Absorption und Fluoreszenz herausgreift. Wenn Herr Konen in Betracht ziehen wird, daß die Empfindlichkeit des Bromsilberkorns eine Funktion der Wellenlänge, die Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum eine andere Funktion der Wellenlänge und die Gesamtintensität der erregten Fluoreszenz wieder eine andere Funktion der erregenden Wellenlänge ist, und wenn er dabei noch berücksichtigt, daß das in die photographische Platte dringende Licht auch zum Teil von Farbstoffmolekülen, die nicht am Bromsilber haften, absorbiert wird, dann wird er einsehen, daß sich theoretisch aus meinem Erklärungsprinzip nicht die einfache Beziehung folgern läßt, daß für die Wellenlängen stärkster Absorption auch die Sensibilisierung am stärksten sei.

Durch Bestrahlung mit dem Lichte einer Quecksilberlampe konnte ich bei zwei häufig zur Sensibilisierung verwendeten Stoffen, nämlich bei Cyanin und Erythrosin, außerhalb der Substanz eine schwache Fluoreszenz in Blau und Violett spektrographisch nachweisen und damit zeigen, daß bei diesen Stoffen in der Tat die Forderung meines Erklärungsversuches erfüllt ist, daß sie Fluoreszenzvermögen besitzen. Herr Konen interpretiert diese Beobachtung als eine von mir beabsichtigte Prüfung der Behauptung, daß Anregung mit rotem Licht eine blaue Fluoreszenz zur Folge haben müsse. Diesen Gedankengang imputiert Herr Konen zu Unrecht in meine Mitteilung hinein. Wenn ich diese Behauptung hätte prüfen wollen und wenn die Überlegung der quantitativen Verhältnisse (erregende Intensität, Empfindlichkeit des Spektrographen) einen positiven Erfolg mir versprochen hätte, dann hätte ich mit erregendem roten Licht die Fluoreszenz im Blau nachzuweisen versucht. Herr Konen teilt kurz mit: „Führt man die Versuche aber mit rotem Licht aus, so ergeben sie, wie ich fand, ein negatives Resultat." Wenn dieses negative Resultat die Unrichtigkeit meiner Darlegungen über die optische Sensibilisation beweisen soll, dann möge Herr Konen genauere Angaben machen über die Intensität des verwendeten roten Lichtes, über die Empfindlichkeit der Methode zur Beobachtung der Fluoreszenz bei seinem Versuch und über die Größe der theoretisch zu erwartenden Fluoreszenzintensität. Lediglich die Mitteilung seines negativen Resultates ist wissenschaftlich ungenügend. J. Stark.

1) E. F. Nichols und E. Merritt, Phys. Rev. **18**, 403, 1904; **19**, 18, 1904.

1) Diese Zeitschr. **8**, 248, 1907.

tion ist, und da andererseits die Empfindlichkeit der spektrographischen Beobachtungsmethode relativ gering ist, so ist die Ausdehnung des Nachweises der Fluoreszenz bis in die Stellen intensivster Absorption hinein in vielen Fällen experimentell nicht möglich. Was hingegen das konjugierte Absorptionsspektrum betrifft, so wird sein nach kürzeren Wellen zu liegender Teil leicht bei sehr niedriger oder mäßiger Konzentration erhalten; der Nachweis des nach längeren Wellen zu liegenden Teiles erfordert dagegen große Konzentration und Schichtdicke, ist indes in den meisten Fällen experimentell durchführbar.

Das Absorptionsspektrum des Benzols[1]), Naphtalins[2]), Anthrazens[3]) in alkoholischer Lösung geringer Konzentration ist bereits von W. N. Hartley untersucht worden und die mit einem Sternchen bezeichneten Reihen der Tabellen sind den Mitteilungen Hartleys entnommen. Zur Ergänzung derselben haben wir die Absorption des Benzols, Naphtalins und Anthrazens bei großen Schichtdicken bez. Konzentrationen untersucht. Zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanzen dienten hierbei Gefäße aus Quarzglas, sie wurden unmittelbar vor den Spalt des verwendeten kleinen Quarzspektrographen gestellt. Als Grund für das Absorptionsspektrum diente bei Benzol und Naphtalin das Spektrum des Eisenlichtbogens, bei Anthrazen dasjenige eines Nernstbrenners.

Tabelle V.

Benzol-Spektrum ($\mu\mu$).

	Schichtdicke	Konzentr.	233—262	268—271	271—280	280—290	290—300	300—310	310—340
Absorption	*2 mm	0,004 $\frac{g}{cm^3}$	>10	5	1	0	0	0	0
	*25 „	„	>10	5	2	1	0	0	0
	18 „	rein. Benz.	>10	10	2	1	0,5	1	2
	36 „	„ „	>10	>10	10	5	1	2	5
	93 „	„ „	>10	>10	>10	10	1	10	>10
Fluoreszenz	20 mm	0,0004 $\frac{g}{cm^3}$	0	2	4	4	3	2	0
	„ „	0,04 „	0	0	3	5	4	2	1
	„ „	0,45 „	0	0	0	1	2	2	1
	„ „	rein. Benz.	0	0	0	0	2	2	1

Zur Tabelle über Anthrazen ist folgende Bemerkung zu machen. Wie bekannt ist, verwandelt sich Anthrazen bei Belichtung zum Teil in das polymere Paranthrazen (Dianthrazen), eine photochemische Reaktion, welche

1) W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **39**, 153, 1881; **47**, 685, 1885.
2) W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **47**, 685, 1885.
3) W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **39**, 153, 1881.

Tabelle VI.

Naphtalin-Spektrum ($\mu\mu$).

	Schichtdicke	Konzentr.	242—291	296—298	303—313	313—320	320—340	340—365
Absorption	*2 mm	0,0003 $\frac{g}{cm^3}$	10	0	0	0	0	0
	*2 „	0,0013 „	>10	10	5	0	0	0
	*5 „	0,0064 „	>10	>10	>10	5	0	0
	18 „	0,07 „	>10	>10	>10	>10	1	0
	„ „	rein. Napht.	>10	>10	>10	>10	>10	1
	93 „	„ „	>10	>10	>10	>10	>10	10
Fluoreszenz	20 mm	1,6 . 10−5 $\frac{g}{cm^3}$	0	0,5	1	1	3	1
	„ „	8 . 10−5 „	0	0	1	2	6	3
	„ „	4 . 10−4 „	0	0	0	1	8	4
	„ „	0,2 „	0	0	0	0	8	8
	„ „	rein. Napht.	0	0	0	0	0	8

Tabelle VII.

Anthrazen-Spektrum ($\mu\mu$).

	Schichtdicke	Konzentr.	328—380	380—390	393—408	424—435	443—450	470—485
Absorption	*15 mm	0,0008 $\frac{g}{cm^3}$	10	0	0	0	0	0
	93 „	0,0004 „	>10	>10	2	0	0	0
	3 „	rein. Anthr.	>10	>10	>10	>10	5	1
Fluoreszenz	20 mm	6 . 10−7 $\frac{g}{cm^3}$	0	7	5	3	1	0
	„ „	1,6 . 10−5 „	0	10	8	8	4	1
	„ „	8 . 10−5 „	0	8	10	8	5	1
	„ „	4 . 10−4 „	0	5	10	8	5	1

von R. Luther und F. Weigert[1]) eingehend untersucht worden ist. Ob die von uns beobachtete Absorption und Fluoreszenz des Anthrazens vielleicht dem Paranthrazen zuzuschreiben ist, muß eine besondere Untersuchung lehren.

Besonders hervorgehoben zu werden verdient, daß Benzol bei großer Schichtdicke in dem Gebiet 310—340 $\mu\mu$ ein Absorptionsband besitzt, das bereits eine sehr große Intensität zeigt, wenn das Gebiet 290—300 $\mu\mu$ noch in kaum geschwächter Intensität durchgelassen wird. Es scheint, daß sich die Absorptionsbanden des Benzols hinsichtlich ihrer Intensität in die drei großen Gruppen 233—262, 268—310, 310—340 $\mu\mu$ ordnen lassen.

Wie man aus den vorstehenden Tabellen ersieht, koinzidiert wenigstens in dem nach längeren Wellen zu liegenden Teil des Spek-

1) R. Luther u. F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 297, 1905; **53**, 385, 1905.

trums die Absorption mit der Fluoreszenz; mit steigender Konzentration rückt die Absorption nach längeren Wellen vor und, von ihr verschluckt, schrumpft die außerhalb des Mediums wahrnehmbare Fluoreszenz mehr und mehr auf den langwelligen Teil des Spektrums ein. Umgekehrt rückt die äußerlich wahrnehmbare Fluoreszenz im Spektrum um so weiter nach kürzeren Wellen vor, je kleiner die Konzentration wird.

Greifswald, Juni 1908.

(Eingegangen 23. Juni 1908.)

Über den Lichtdruck auf bewegte Flächen und die Mitführung des Lichts.

Von R. v. Hirsch.

Einleitung.

In den vorliegenden Betrachtungen wird der Versuch gemacht, die unter dem Namen der teilweisen Mitführung des Lichts bekannte Tatsache auf einem bisher nicht beschrittenen Wege abzuleiten. Nach der ursprünglichen Auffassung von Fresnel folgt dieselbe aus einer sehr speziellen Vorstellung des Dielektrikums als eines Stoffes, welcher bewegliche Teilchen in einem unbeweglichen Medium eingebettet enthält, wie auch umgekehrt die experimentelle Bestätigung durch Fizeau als Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung gilt. Die gleiche Auffassung ist im wesentlichen auch in die heutige Elektronentheorie übergegangen.

Andererseits ist kürzlich von Einstein[1]), Laue[2]) und Laub[3]) gezeigt worden, daß sich die gleiche Tatsache ohne weitere Annahmen aus dem Einsteinschen „Prinzip der Relativität" ableiten läßt. Da dieses Prinzip den Anspruch macht, allgemein zu gelten, so wäre auch die Tatsache der teilweisen Mitführung unabhängig von jeder Annahme über die Natur des Lichts und die Konstitution der Materie als Folge der allgemeinen Eigenschaften von Raum und Zeit anzusehen.

Die hier zu gebende Ableitung des Mitführungskoeffizienten aus dem Lichtdruck wird sich als erheblich allgemeiner erweisen als die Fresnel-Lorentzsche; denn sie enthält keine Annahme über die Konstitution des Dielektrikums. Sie ist aber auch wesentlich verschieden von der durch Einstein-Laue-Laub gegebenen; denn sie benutzt bestimmte Werte des Lichtdrucks, setzt aber die Gültigkeit des „Relativitätsprinzips" nicht voraus.

Der Zweck dieser neuen Ableitung wird darin gesucht, daß dieselbe wohl dazu beiträgt, das Maß theoretischer Annahmen und Vorstellungen klarzustellen, welches zur Ableitung der experimentell sichergestellten Tatsache notwendig und hinreichend ist, daher auch als durch den Versuch bestätigt gelten kann.

Der hier eingeschlagene Weg erfordert zunächst eine möglichst allgemeine Berechnung des Lichtdrucks auf ruhende und bewegte Spiegel und brechende Flächen. Er gelangt zur Ableitung des Mitführungskoeffizienten durch Anwendung einiger einfachster Sätze aus der gewöhnlichen Mechanik. Die versuchsweise Einführung dieser Sätze in die Optik bildet das eigentlich Hypothetische dieser Ableitung, wie sie auch andererseits das eigentlich Neue und vielleicht Entwicklungsfähige darin enthält.

I. Berechnung des Lichtdrucks auf bewegte Spiegel.

Diese Größe ist von Abraham[1]) unter den speziellen Voraussetzungen der Lorentzschen Theorie berechnet worden. Die folgende Ableitung ist von diesen Annahmen unabhängig.

Nach Planck[2]) kann einem Lichtbündel von der Periode ν und Helligkeit K die thermodynamische Temperatur

$$\vartheta = a\nu \frac{1}{\log \frac{b\nu^3}{c^2 K}}$$

zugeschrieben werden, worin a, b, c Konstanten bedeuten. Andererseits ändern sich bei Reflexion an einem bewegten vollkommenen Spiegel die Helligkeiten wie die 3. Potenzen von ν, wie aus Überlegungen hervorgeht, die dem Dopplerschen Prinzip verwandt sind.[1])

$$\text{Also } \frac{K_1}{K_2} = \frac{\nu_1^3}{\nu_2^3}.$$

Es ist also für diesen Vorgang die Temperatur der Schwingungszahl einfach proportional zu setzen.

Fällt nun Licht auf einen bewegten Spiegel und wird mit einer nach dem Dopplerschen Prinzip veränderten Periode — also auch Temperatur — reflektiert, während der Lichtdruck gleichzeitig Arbeit leistet, so ist auf diesen Vorgang der zweite Hauptsatz anwendbar.

---

1) Einstein, Jahrbuch der Rad. u. Elektr. **4**, 411, 1907.
2) M. Laue, Ann. d. Phys. **23**, 989, 1907.
3) J. Laub, Ann. d. Phys. **23**, 719, 1907.

1) Siehe Abraham, Theorie der Elektrizität **2**, 351 ff.
2) M. Planck, Ann. d. Phys. **1**, 733, 1900.

Bezeichnet $\mathfrak{S}$ die im ruhenden System gemessene Lichtintensität, d. h. die auf eine ruhende, zum Lichtstrahl senkrecht stehende Einheitsfläche in der Zeiteinheit fallende Energie, φ den Einfallswinkel, so fällt auf den mit der Geschwindigkeit $\beta \cdot c$ relativ zur Lichtquelle bewegten Spiegel in der Zeiteinheit die Energie

$$\mathfrak{S}\cos\varphi\,(1+\beta\cos\varphi) = \mathfrak{S}_x(1+\beta_x).$$

Der Spiegel ist parallel seiner Normale nach der Seite des Raumes, der die Lichtquelle enthält, bewegt gedacht; c ist die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum.

Die Arbeit des Lichtdrucks p in der Zeiteinheit ist $= p\beta_x c$, also

$$\frac{p\beta_x \cdot c}{\mathfrak{S}_x(1+\beta_x)} = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_1} = \frac{\nu_2 - \nu_1}{\nu_1},$$

und da nach dem Dopplerschen Prinzip

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{1+\beta_x}{1-\beta_x},$$

$$\frac{p\beta_x \cdot c}{\mathfrak{S}_x(1+\beta_x)} = \frac{2\beta_x}{1-\beta_x},$$

$$p = \frac{2\mathfrak{S}_x}{c}\,\frac{1+\beta_x}{1-\beta_x}.$$

II. Berechnung des Lichtdrucks auf ruhende und bewegte brechende Flächen.

Unter brechenden Flächen sind hier die ebenen Trennungsflächen zweier Dielektrika zu verstehen. Es wird nur der einfachste, im Fizeauschen Versuch verwirklichte Fall behandelt, daß sowohl die Einfallsrichtung des Lichts als die Bewegungsrichtung der Fläche mit der Normalen der Fläche zusammenfällt.[1]) Dagegen wird die Berechnung auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt, von denen die erste die Lorentzsche, die zweite im wesentlichen die etwas erweiterte Hertzsche Theorie voraussetzt. Dies geschieht, um zu zeigen, daß die zu gebende Ableitung des Mitführungskoeffizienten sich mit keiner speziellen elektromagnetischen Theorie identifiziert.

1. Berechnung.

Nach Lorentz kann dem Licht eine elektromagnetische Bewegungsgröße zugeschrieben werden, deren Änderung der auf die Materie ausgeübten Kraft gleich ist. Bezeichnet nun wieder $\mathfrak{S}$ die Lichtintensität, so wird für ruhende Flächen die einfallende Bewegungsgröße $= \frac{\mathfrak{S}}{c}$, ebenso die reflektierte $= \frac{\mathfrak{S}}{c}R$, die gebrochene $= \frac{\mathfrak{S}}{c}D$, wenn R und D die bekannten Fresnelschen Koeffizienten bedeuten.

Es wird also: $p = \frac{\mathfrak{S}}{c} + \frac{\mathfrak{S}R}{c} - \frac{\mathfrak{S}D}{c}$.

Andererseits gibt der Energiesatz

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}(R+D),$$

also wird

$$p = \frac{2\mathfrak{S}R}{c}.$$

In ähnlicher Weise erhält man bei bewegter Fläche

$$p = \frac{\mathfrak{S}'}{c}(1+R'-D'),$$

wo R', D' die Fresnelschen Koeffizienten im Fall der Bewegung sind, $\mathfrak{S}'$ die im bewegten System gemessene Lichtintensität, also $= \mathfrak{S}(1+\beta)$.

Der Energiesatz lautet jetzt, da die Arbeit gegen den Lichtdruck eingerechnet werden muß:

$$\mathfrak{S}' = \mathfrak{S}'D' + \mathfrak{S}'R' + p\beta \cdot c,$$

also

$$p\beta = \frac{\mathfrak{S}'}{c}(1-D'-R'),$$

woraus

$$p(1-\beta) = \frac{\mathfrak{S}' \cdot 2R'}{c} = \frac{2\mathfrak{S}}{c}(1+\beta)R',$$

$$p = \frac{2\mathfrak{S}}{c}R'\,\frac{1+\beta}{1-\beta}.$$

In beiden Fällen wird daher der Lichtdruck auf die brechende Fläche gleich dem Lichtdruck des reflektierten Anteils.

2. Berechnung.

Dieselbe Rechnung wird nun auf der Grundlage der Hertzschen Theorie wiederholt. Hier wird der Lichtdruck in der Weise erhalten, daß die Resultante des Maxwellschen Spannungssystems der Kraftlinien für den allgemeinsten Fall der Bewegung aufgesucht und dann für die vorliegende Anwendung spezialisiert wird.

Diese resultierende Kraft ist[1]), wenn man die statischen Teile wegläßt,

$$K = \int dS\,[\mathfrak{D}\,\mathrm{curl}\,\mathfrak{E}] + \int dS\,[\mathfrak{B}\,\mathrm{curl}\,\mathfrak{H}],$$

für curl $\mathfrak{E}$ und curl $\mathfrak{H}$ sind die Werte aus den

1) Die Durchführung des allgemeinen Falles, in welchem diese Richtungen verschieden sind, ist zwar ebenfalls möglich, hier aber nicht erforderlich.

1) Siehe Föppl-Abraham, Theorie der Elektrizität I, 414 ff., woher auch die Bezeichnungen entnommen sind.

Hertzschen Hauptgleichungen einzusetzen. Dies ergibt:

$$K = \frac{1}{c}\int dS\left\{\left[\mathfrak{D}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}\right] + \left[\mathfrak{D}(v\nabla)\mathfrak{B}\right] - \left[\mathfrak{D}(\mathfrak{B}\nabla)v\right] + \left[\mathfrak{D}\mathfrak{B}\,\mathrm{div}.v\right]\right\}$$
$$= \frac{1}{c}\int dS\left\{\left[\mathfrak{B}\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}\right] + \left[\mathfrak{B}(v\nabla)\mathfrak{D}\right] - \left[\mathfrak{B}(\mathfrak{D}\nabla)v\right] + \left[\mathfrak{B}\mathfrak{D}\,\mathrm{div}.v\right]\right\}.$$

Addiert man paarweise und führt gleichzeitig den Poyntingschen Vektor

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{4\pi c}\left[\mathfrak{E}\mathfrak{H}\right] = \frac{1}{c}\frac{1}{\varepsilon\mu}\left[\mathfrak{D}\mathfrak{B}\right]$$

ein, so wird nach einiger Umformung

$$K = \frac{1}{c^2}\int dS\left\{\varepsilon\mu\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial t} + (v\nabla)\varepsilon\mu\mathfrak{S} + (\varepsilon\mu\mathfrak{S}\nabla)v + \left[\varepsilon\mu\mathfrak{S}\,\mathrm{curl}v\right] + \varepsilon\mu\mathfrak{S}\,\mathrm{div}.v\right\};$$

μ wird im folgenden $= 1$ gesetzt; $\mathfrak{S}$ ist bei Anwendung auf das Licht die Intensität. Dagegen ist die Bedeutung von v nach der reinen Auffassung von Hertz nicht ganz bestimmt. Denn v bedeutet hiernach zwar an allen Stellen, wo Materie vorhanden ist, die Relativgeschwindigkeit derselben, im leeren Raum (oder reinen Äther) wird dieselbe jedoch unbestimmt. Um diese Lücke auszufüllen, verstehen wir hier unter dem Bewegten die Körper und das Licht. Diese Erweiterung wird sofort verständlich, wenn wir uns einen Augenblick auf den Standpunkt der Newtonschen Korpuskularhypothese stellen, das Licht also materiell auffassen. Wir halten uns aber für berechtigt, dieselbe Auffassung auch auf die elektromagnetische Theorie zu übertragen. Denn obwohl das Licht hier nichts Materielles mehr ist, so teilt es doch mit bewegten Körpern die charakteristischen Eigenschaften der kinetischen Energie und Bewegungsgröße und übt beim Auffallen auf Körper Kräfte aus wie jene. Die Hertzsche Theorie wird durch diese Verschiebung der Auffassung in keiner ihrer bekannten Anwendungen beeinflußt, weshalb dieselbe wohl lediglich als Erweiterung gelten kann. Andererseits eröffnet sie die Möglichkeit, auf optische Probleme die Begriffe der gewöhnlichen Mechanik anzuwenden.

Im Fall der Lichtbrechung an einer ebenen Fläche, welche die Medien 1 und 2 trennt und $\perp x$ stehe, schrumpft in obiger Gleichung der Integrationsraum auf die Übergangsschicht ein. Es bleiben nur die Differentialquotienten nach x von 0 verschieden; ferner wird $v_y = v_z = 0$, da normale Inzidenz angenommen ist. Es bleibt also, indem wir zur Schreibweise in Komponenten übergehen:

$$K_x = \frac{1}{c^2}\int dS\left\{v_x\frac{\partial(\mathfrak{S}_x\varepsilon)}{\partial x} + 2\mathfrak{S}_x\varepsilon\frac{\partial v_x}{\partial x}\right\},$$
$$K_y = K_z = 0.$$

Da die allgemeine Grenzbedingung verlangt, daß die tangentiellen Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die Grenze stetig durchsetzen, so gilt das gleiche von der Normalkomponente von $\mathfrak{S}$, also

$$K_x = \frac{1}{c^2}\int dS\left\{v_x\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + 2\varepsilon\frac{\partial v_x}{\partial x}\right\}\mathfrak{S}_x,$$

oder auch

$$= \frac{1}{c^2}\int dS\left\{v\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + 2\varepsilon\frac{\partial v}{\partial x}\right\}\mathfrak{S}.$$

Für die weitere Entwicklung ist es störend, daß auf der einen Seite der Grenze sowohl der einfallende als der reflektierte Strahl zu berücksichtigen ist. Es werde deshalb der einfallende Strahl in zwei Summanden zerlegt, von denen der eine gleich dem reflektierten, der andere gleich dem gebrochenen Anteil sei, und jedes Paar gesondert behandelt. Dies setzt voraus, daß sich die Lichtintensitäten einfach summieren, vernachlässigt daher die Interferenz zwischen einfallendem und reflektiertem Licht. Dies scheint deshalb erlaubt, weil die entstehenden lokalen Intensitätsunterschiede in der Gleichung für K_x durch die Integration behoben werden, sobald die brechende Fläche groß gegen die Abstände der Interferenzmaxima und -minima ist, was natürlich vorausgesetzt wird.

Erst jetzt ist v überall eindeutig als Relativgeschwindigkeit eines bestimmten Lichtstrahls gegen die Fläche bestimmt. Durch Anwendung der Maxwellschen Beziehung $v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}$ erhält man nun:

$$K_x = \frac{\mathfrak{S}}{c}\int dS\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + 2\varepsilon\frac{\partial \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}}{\partial x}\right)$$
$$= \frac{\mathfrak{S}}{c}\int dS\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^3}}\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right) = 0.$$

Dieser Teil der Kraft ist also $= 0$. Der Lichtdruck auf die brechende Fläche ist auch hier gleich dem Druck des reflektierten Anteils. Das Resultat gilt für bewegte wie für ruhende Flächen, denn es ist für beliebige Werte von v und ε richtig, solange die Beziehung $v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}$ gilt.

Für senkrechten Einfall ist der Fresnelsche Koeffizient

$$R = \frac{\sqrt{\varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2} + \sqrt{\varepsilon_1}};$$

man hat also

$$p = 2\mathfrak{S}\frac{\sqrt{\varepsilon_2}-\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2}+\sqrt{\varepsilon_1}} \text{ für ruhende Flächen,}$$

$$p' = 2\mathfrak{S}\frac{\sqrt{\varepsilon_2'}-\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2'}+\sqrt{\varepsilon_1}} \text{ für bewegte Flächen,}$$

wenn ε_2, ε_1 die Dielektrizitätskonstanten der ruhenden Medien bedeuten, ε_2' die (unbekannte) Dielektrizitätskonstante des bewegten zweiten Mediums.

Ist das erste Medium der leere Raum, so wird $\varepsilon_1 = 1$.

III. Berechnung des Mitführungskoeffizienten.

Aus diesen Beziehungen läßt sich nun der „Mitführungskoeffizient" des Lichts in folgender Weise unter Anlehnung an die Mechanik ableiten:

Zu den Kräften p, p', welche das Licht auf die brechenden Flächen ausübt, gehören nach dem Reaktionsprinzip die gleichen und entgegengesetzten Kräfte, welche die Flächen auf das Licht ausüben. Diese Kräfte werden als Ursache der Brechung und Reflexion gedacht. Gleiche Kräfte auf denselben Lichtstrahl veranlassen die gleiche Brechung, d. h. gleiche Intensität, Richtung usw. des gebrochenen und reflektierten Lichts. Setzt man daher in obigen Gleichungen $p = p'$, so erhält man eine Beziehung, welche angibt, wie groß die Dielektrizitätskonstante ε_2 eines ruhenden Mediums sein muß, um für die Brechung ein bewegtes Medium mit der Konstante ε_2' gleichwertig zu ersetzen; d. h. eine Beziehung, welche die Änderung der Dielektrizitätskonstante durch die Bewegung ausdrückt.

Ausgeführt ergibt dies:

$$2\frac{\sqrt{\varepsilon_2'}-1}{\sqrt{\varepsilon_2'}+1}\cdot\frac{1+\beta}{1-\beta} = 2\frac{\sqrt{\varepsilon_2}-1}{\sqrt{\varepsilon_2}+1},$$

$$2(\sqrt{\varepsilon_2'}-\sqrt{\varepsilon_2}) = 2\beta(1-\sqrt{\varepsilon_2}\sqrt{\varepsilon_2'}),$$

und da $\beta\sqrt{\varepsilon_2}\sqrt{\varepsilon_2'}$ bis auf Größen der Ordnung β^2 gleich $\beta\varepsilon_2$ ist, in erster Näherung

$$\sqrt{\varepsilon_2'} = \sqrt{\varepsilon_2} - \beta(\varepsilon_2 - 1)$$

und

$$\frac{c}{\sqrt{\varepsilon_2'}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_2}-\beta(\varepsilon_2-1)} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_2}} + \beta c\left(1-\frac{1}{\varepsilon_2}\right).$$

Die letzte Gleichung drückt die unter dem Namen der teilweisen Mitführung bekannte Tatsache in üblicher Weise durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten aus.

Dies Resultat steht in direktem Widerspruch mit der üblichen Auffassung, wonach der Fizeausche Versuch mit der Hertzschen Theorie unvereinbar sei. Jene Auffassung stützt sich auf die schon von Hertz betonte Tatsache, daß seine Theorie einen Einfluß einer absoluten Bewegung nicht kennt. Ist also die Bewegung eines Dielektrikums im leeren Raum eine absolute in dem Sinne, daß dabei alle in Betracht kommenden Teile des Systems an der Bewegung teilnehmen, so kann durch sie kein Einfluß auf einen beliebigen Vorgang innerhalb des Systems hervorgebracht werden, also auch keine Änderung der relativen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts im Körper. Es ist jedoch unsere Meinung, daß zu den „in Betracht kommenden" Körpern bei optischen Problemen auch die Lichtquelle gehört, welche in unserem Fall die Bewegung nicht mitmacht.

Zusammenfassung.

Vorliegende Arbeit enthält:

1. eine allgemeine Ableitung des Lichtdrucks auf bewegte Spiegel aus dem Lichtdruck auf ruhende Spiegel und dem zweiten Hauptsatz;

2. eine Ableitung des Lichtdrucks auf ruhende und bewegte brechende Flächen für den Fall senkrechter Inzidenz des Lichts und normaler Bewegung der Fläche;

3. eine Ableitung des Mitführungskoeffizienten aus dem Lichtdruck. Diese Ableitung verwendet die Begriffe der gewöhnlichen Mechanik und stellt einen Versuch dar, dieselben auch in der Optik zu verwerten.

München, Juni 1908.

(Eingegangen 11. Juni 1908.)

Minimum-Funkenpotentiale.

Von John E. Almy.

Aus neueren Arbeiten von Earhart[1]), Shaw[2]), Hobbs[3]) und Kinsley[4]) über Funkenpotentiale bei sehr kurzen Funkenstrecken scheint hervorzugehen, daß die Funkenentladung bei Potentialen eintreten kann, die weit unter dem

1) Earhart, Phil. Mag. (6) **1**, 147, 1901.
2) Shaw, Proc. Roy. Soc. **73**, 337. 1903.
3) Hobbs, Phil. Mag. (6) **10**, 617, 1905.
4) Kinsley, Phil. Mag. (6) **9**, 692, 1905.

sogenannten „Minimum-Funkenpotential" liegen. Diese Ergebnisse stehen im offenen Widerspruch zu den Ergebnissen von Carr[1]) und anderen Forschern, die alle Anzeichen für das Vorhandensein eines Minimalwertes des Potentials gefunden haben, unterhalb dessen es unmöglich war, bei irgendeiner Funkenstrecke oder irgendeinem Gasdruck überhaupt eine Entladung zu erhalten. Daher erscheinen weitere sorgfältige Untersuchungen erforderlich.

Ich montierte zunächst zwei Funkenelektroden auf einem Interferometer nach Fabry und Perot; die eine Elektrode ruhte auf dem Tische, der die bewegliche Platte des Interferometers trägt, die andere war hart an der zweiten Platte des Interferometers befestigt. Die Halter waren ziemlich starr; sie bestanden aus massiven und verstärkten Messingplatten. Als ich versuchte, Elektroden zu verwenden, die Segmente einer Kugel von 5 cm Halbmesser waren, sowie später, als ich Kugeln von 1 cm Halbmesser benutzte, bemerkte ich, daß eine Entladung, oder jedenfalls ein Kurzschluß des Entladungskreises bei Potentialen erfolgte, die beträchtlich unter dem „Minimumpotential" (ungefähr 350 Volt in Luft von Atmosphärendruck) lagen, daß aber, wenn dies der Fall war, die Elektroden ausnahmslos zueinander hingezogen wurden und miteinander zusammenschmolzen; wenn dagegen das Potential über das Minimumpotential hinaus gesteigert wurde, so erfolgt dieses Zusammenschmelzen der Elektroden sehr selten einmal. Zuweilen geschah es, daß bei Potentialen von nahezu 350 Volt eine schnelle Folge von Entladungen oder Kurzschlüssen auftrat, die von einem summenden Tone, ganz ähnlich dem des Trevelyanschen Wacklers, begleitet war; augenscheinlich wurden die Elektroden durch die zwischen den geladenen Elektroden herrschende elektrostatische Kraft in schnelle Schwingung versetzt. Offenbar waren die Halter nicht genügend starr.

Diese Erscheinung legt den Gedanken nahe, daß möglicherweise das, was man als Funkenpotentiale für sehr kurze Funken angesehen hat, überhaupt gar nicht das Potential gewesen sei, welches zur Hervorbringung einer disruptiven Entladung durch das zwischen den Elektroden vorhandene Gas notwendig war, sondern daß es vielmehr das Potential war, welches erforderlich ist, um zwischen den Elektroden eine elektrostatische Anziehung hervorzubringen, die ausreicht, eine Verschiebung gleich der Funkenstrecke zu veranlassen und dadurch die Elektroden miteinander zur Berührung zu bringen. Wenn dies der Fall ist, so würde das zur Hervorbringung einer Entladung erforderliche Potential bei solch kurzen Strecken eine Funktion der Elektrodengröße sein, besonders dann, wenn diese der Größenordnung nach der Funkenstrecke vergleichbar ist.

Um diese Frage zu untersuchen, ersann ich folgenden Apparat: In einer Knallgasflamme schmolz ich das Ende eines feinen Platindrahtes von 0,0057 cm Durchmesser; dadurch erhielt ich kugelförmige Elektroden von winzigen Abmessungen; die kleinsten so hergestellten Kugeln hatten einen Halbmesser, der sehr nahezu 0,0035 cm, und waren im wesentlichen richtige Kugeln. Zwei solcher Elektroden wur-

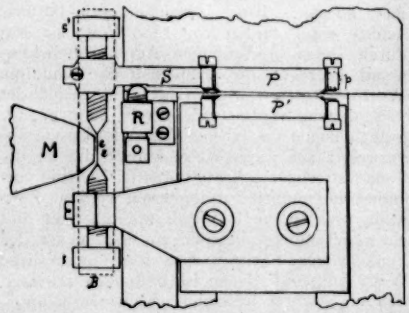


Fig. 1.

den in der Weise auf dem Interferometer befestigt, wie es der horizontale Schnitt in Fig. 1 zeigt. Die Elektroden e, e werden von Schrauben getragen, deren Gewinde sehr sicher in den stählernen Haltern geführt wird. Der eine Halter ist fest an den Schlitten des Interferometers angeklemmt und durch Ebonit isoliert; der andere, S, wird von dem Rahmen getragen, der die eine Platte des Interferometers trägt; diese Platte P ruht wiederum auf einer Stütze p, um die sie als um eine vertikale Achse frei drehbar ist, soweit es der Anschlag R gestattet, der ebenso starr hergestellt ist wie die übrigen Teile des Apparates. Um toten Gang und etwaige Unfestigkeit der Einstellung der einzelnen Teile aufzuheben, wurden um die Elektroden eine Anzahl starker Gummibänder B, B gespannt, die auf die Schraubenköpfe s, s drückten. Ein horizontal angeordnetes Mikroskop von hoher Auflösungskraft, M, ermöglichte die sorgfältige Einstellung der winzigen Elektroden und gestattete, die Vorgänge mit dem Auge zu verfolgen. Ohne die Gummibänder war es nicht möglich, das System hinreichend starr zu machen, daß die

1) Carr, Proc. Roy. Soc. 71, 374, 1903.

Elektroden bei Anlegung von Potentialen von nahezu 300 Volt bei Funkenstrecken von wenigen Wellenlängen des Natriumlichtes nicht sichtbar bewegt wurden. Bei Anwendung der Gummibänder folgt die Trennung der Elektroden sofort der Verschiebung der Interferometerbanden, und daß durch die Gummibänder die Genauigkeit des Interferometers bei der Messung der Funkenstrecke nicht beeinträchtigt wurde, wenigstens nicht, soweit die Bewegung der Interferometerplatten in Frage kommt, wurde durch Messungen der Wellenlänge des Natriums nachgewiesen; diese Messungen ergaben mit und ohne die Gummibänder dieselben Werte.

Das angewendete elektrische System war das übliche: Eine Akkumulatoren-Batterie lieferte ein Potential von 1200 Volt; sie war durch einen Jodkadmium-Amylalkoholwiderstand geerdet; die Funkenstrecke und ein Westonvoltmeter wurden parallel zueinander von diesem Widerstand durch eine in der Jodkadmiumlösung verschiebbare Elektrode abgezweigt; auf diese Weise konnte das an die Funkenstrecke angelegte Potential beliebig verändert und unmittelbar abgelesen werden. Zeitweilig wurden ein Hilfskreis mit 2,2 Volt und ein Galvanometer benutzt, um Kurzschluß der Funkenstrecke nachzuweisen, aber die auf diese Weise vorgenommenen Einstellungen erwiesen sich als weniger bestimmt und wiederholungsfähig als die an dem regulären Funkenkreis mit Spannungen von 10 bis 20 Volt vorgenommenen. Das Verfahren war meistens folgendes: Die Elektroden, welche anfangs deutlich miteinander in Berührung waren, wurden schrittweise um je 0,1 Wellenlänge des Natriumlichtes voneinander entfernt, und nach jedem solchen Schritt wurde mit der Spannung von 10 Volt auf Kurzschluß hin untersucht; sobald ein offener Kreis erhalten worden war, wurden dann die Elektroden um eine bestimmte Anzahl von Wellenlängen voneinander getrennt und das Potential allmählich bis auf einen Wert erhöht, der etwas niedriger war als das „Minimumpotential"; wenn nach genügend langem Warten dieses Potential keine Entladung ergab, wurde die Funkenstrecke um eine Wellenlänge verkürzt und der Versuch wiederholt; wenn dieses Verfahren so lange wiederholt worden war, bis die Funkenstrecke fraglos außerordentlich klein war und dem hohen Potential mehrere Minuten ohne Anzeichen einer Entladung ausgesetzt worden war, wurde das Potential auf 10 Volt herabgesetzt und die Strecke gemessen, um welche sich die Elektroden bewegen mußten, um Kurzschluß zu liefern. Beispielsweise wurden bei Verwendung zweier Platinkugeln von annähernd je 0,007 cm Durchmesser die folgenden Beobachtungen verzeichnet:

Angelegte Spannung in Volt	Funkenstrecke in Wellenlängen	Beobachtung
325	0,1	kein Funke
275	0,8	kein Funke
310	0,4	keine Entladung
310	0,55	keine Entladung, die Spannung war 5 Minuten lang angelegt
340	0,6	Entladung erfolgte
340	1,5	Entladung erfolgte
340	2,5	ein einzelner Funke trat auf, indessen konnte mit dieser Spannung kein zweiter erhalten werden.
365	2,5	ein zweiter Funke trat auf
340	3	ein einzelner Funke
340	5	ein einzelner Funke
410	10,5	wiederholte Entladung

Bei Verwendung von Kugeln von ungleicher Größe, mit 0,008 cm und 0,0057 cm Durchmesser, erhielt ich folgende Ergebnisse:

Angelegte Spannung in Volt	Beobachtung	Gemessene Funkenstrecke in Wellenlängen
280	keine Entladung	0,8
310	keine Entladung	0,7
335	keine Entladung	0,6
350	Entladung	0,6

Danach wurden die winzigen Kügelchen durch ein paar Stahlnadeln ersetzt. Nadelspitzen sind keineswegs geometrisch spitz, sondern gewöhnlich annähernd parabolisch im axialen Schnitt. Das Aussehen der benutzten Nadeln, bei Betrachtung unter dem Mikroskop, ist aus Fig. 2 ersichtlich; der Durchmesser in

Fig. 2.

einem Abstand von der äußersten Spitze gleich dem Krümmungsradius an dieser Spitze betrug annähernd 0,0007 cm. Mit zwei derartigen Elektroden machte ich bei Funkenstrecken von weniger als einer Wellenlänge des Natriumlichts die folgenden Beobachtungen:

Angelegte Spannung in Volt	Beobachtung	Funkenstrecke in Wellenlängen gemessen
320	keine Entladung	0,9
330	keine Entladung	0,7
330	Spannung 5 Minuten lang angelegt, keine Entladung	0,5
330	keine Entladung	0,25

Ich wählte nun eine bestimmte Funkenstrecke und erhöhte die angelegte Spannung allmählich, bis eine Entladung oder ein Kurzschluß erfolgte. Dabei machte ich die folgenden Beobachtungen:

Funkenstrecke in Wellenlängen	Spannung, bei welcher Entladung oder Kurzschluß erfolgte, in Volt	Beobachtung
0,15	270	Kurzschluß erfolgte; im Mikroskop war keine Entladung zu beobachten
0,2	345	Kurzschluß erfolgte; die Elektroden wurden miteinander verschmolzen gefunden
0,35	360	Funke ging deutlich sichtbar über, Stromkreis blieb bei geringeren Spannungen offen

Hiermit scheint bündig bewiesen, daß bei Funkenstrecken bis herab zu mindestens 0,3 Wellenlängen des Natriumlichtes, also bis 0,0000177 cm, eine Spannung von 330 Volt nicht hinreicht, um Entladung durch Luft von Atmosphärendruck hervorzubringen, während eine solche von 360 Volt dazu ausreicht.

Es ist interessant, die Natur der Entladung bei diesen winzigen Funkenstrecken zu beachten. Unter dem Mikroskop (in etwa 500facher Vergrößerung) sieht man, daß die Entladung, die bei Spannungen in der Nähe des „Minimumpotentials" auftritt, eine ruhige leuchtende Glimmentladung ist, deren Leuchten an einer Stelle einsetzt, die etwas hinter der Nadelspitze liegt, die Nadel vollständig umgibt und sich rückwärts längs der Nadel (nur an einer Elektrode) erstreckt, genau so wie das negative Glimmlicht um eine Kathode in einem Gase bei niedrigem Druck. An der äußersten Nadelspitze war aber kein Leuchten zu sehen. Bei höheren Potentialen dagegen geht eine helle, gedrängte Entladung in einer enger begrenzten Bahn über, die unter dem Mikroskop sehr ähnlich wie eine lange Bogenentladung aussieht. Bei einer Funkenstrecke von mehreren Wellenlängen bemerkte ich gelegentlich einen Übergang szintillierender Teilchen (Staub- oder Metallteilchen?) von einer Elektrode zur andern; ein- oder zweimal trat dies bei Potentialen unterhalb des „Minimums" auf, ließ sich aber nicht wiederholen. Die folgenden, mit Stahlnadeln als Elektroden gemachten Beobachtungen geben ein gutes Bild:

Funkenstrecke in Wellenlängen	Spannung in Volt	Beobachtung
0,4	345	keine Entladung
0,3	345	keine Entladung
	350	Glimmentladung
1,0	345	keine Entladung
	350	Glimmentladung
1,5	345	keine Entladung
	350	Glimmentladung
2,5	345	keine Entladung
	350	Glimmentladung
4,0	345	keine Entladung
	350	Glimmentladung
7,5	320	Szintillieren; hörte sofort auf
	350	Glimmentladung, kontinuierlich
	440	Bogenentladung
9,0	490	Bogenentladung; keine Glimmentladung wurde erhalten
10	505	Bogenentladung; keine Glimmentladung wurde erhalten
12,5	530	Bogenentladung; keine Glimmentladung wurde erhalten
15	600	Bogenentladung; keine Glimmentladung wurde erhalten

Aus den mitgeteilten Beobachtungen scheint zwingend hervorzugehen, daß, wenigstens bei Verwendung winziger Elektroden, deren Größe mit der der Funkenstrecke vergleichbar ist, ein „Minimumpotential" besteht, unterhalb dessen, unabhängig von der Beschaffenheit der Funkenstrecke, keine richtige Funkenentladung stattfindet. Es scheint auch sehr wahrscheinlich, daß das Paschensche Gesetz von der umgekehrten Proportionalität zwischen der Funkenlänge und dem Gasdruck auf kürzere Funkenstrecken, als sie dem „Minimumpotential" entsprechen, ebenfalls anwendbar ist. Einige Versuche zur Bestätigung dieser Behauptung bei Drucken unter einer Atmosphäre haben gute Ergebnisse geliefert; bei Atmosphärendruck sind die in Frage kommenden Strecken so überaus klein, daß die Aufgabe, das Funkenpotential zu bestimmen, wenn die Entladung durch die kurze Strecke überzugehen gezwungen wird, äußerst schwierig ist. Die erhaltenen Ergebnisse sollen in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden.

In Anbetracht der elektrostatischen Kraft, die zwischen zwei in so geringe Entfernungen voneinander gebrachten großen Elektroden herrscht, wie sie Earhart, Shaw und Hobbs benutzt haben, scheint es keineswegs unwahrscheinlich, daß die Spannungen, welche genügten, um ihre Elektroden zur Berührung zu bringen, vielleicht bei geringeren Potentialen als dem „Minimum" aufgetreten sind. Die Potentiale, welche einen Kurzschluß in der Fun-

kenstrecke hervorbringen, wären dann einfach die zur Erzeugung der erforderlichen Verschiebung der Elektrode notwendigen.

Im Zusammenhang mit dieser Frage nach den kurzen Funken möge auf den Umstand hingewiesen werden, daß Earhart[1]) und Shaw[2]) in neueren Arbeiten über Funkenpotentiale in flüssigen Dielektriken anscheinend nicht den Versuch gemacht haben, die untersuchten Flüssigkeiten von Staub- oder sonstigen fremden Teilchen frei zu halten. Allerdings führt Earhart als Begründung für diese Vernachlässigung die Tatsache an, daß das Funkenpotential für den zweiten und die späteren Funken dasselbe war wie für den ersten, aber das ist in Wirklichkeit ein Zeichen dafür, daß der bereits vorhandene Staub tatsächlich das Entladungspotential beeinflußt. Bekanntlich führt der Übergang eines Funkens in irgendeinem isolierenden Öl ausnahmslos zur Bildung von Kohleteilchen, und diese Teilchen sammeln sich zwischen den Elektroden an; es ist nun kaum wahrscheinlich, daß das Vorhandensein von Teilchen eines so gut leitenden Materials wie Kohle in der Funkenstrecke ganz ohne Einfluß auf die Entladung sein könne. Es erscheint vielmehr wahrscheinlich, daß die vor dem ersten Funken vorhandenen Teilchen in derselben Weise wirkten wie Kohleteilchen. Ich habe deutlich nachgewiesen[3]), daß der Übergang eines Funkens durch ein Öl in der Tat das zur Erzeugung der Entladung erforderliche Potential sehr wesentlich beeinflußt. So wertvoll also die Ergebnisse von Earhart und Shaw für die Darstellung der tatsächlichen Bedingungen sind, unter denen man gewöhnlich Funken erhält, so können sie doch nicht als eine Darstellung der Potentiale angesehen werden, die nötig sind, um Funkenentladung durch die gegebenen Entfernungen in der reinen Flüssigkeit hervorzubringen.

1) Earhart, Phys. Rev. **23**, 358, 1906.
2) Shaw, Phil. Mag. (6) **12**, 317, 1906.
3) Almy, Ann. d. Phys. (4) **1**, 508, 1900.

Brace Laboratorium, Lincoln, Nebr. U. S. A.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 11. Mai 1908.)

Über die Lebensdauer des Radiums.

Von Bertram B. Boltwood.

Die von Rutherford und Soddy zur Erklärung des Verhaltens radioaktiver Stoffe aufgestellte Theorie nimmt an, daß die Erscheinungen der Radioaktivität von dem Zerfall der Atome der radioaktiven Elemente und von der Erzeugung von Atomen anderer Elemente mit abweichenden physikalischen und chemischen Eigenschaften begleitet sind. Auf der Grundlage dieser Theorie muß man unbedingt schließen, daß in irgendeinem Radiumsalz ein bestimmter Bruchteil der Gesamtzahl aller vorhandenen Radiumatome beständig in Atome anderer Stoffe umgewandelt wird.

Rutherford hat eine Reihe von Schätzungen über die ungefähre Größenordnung der im Radium vor sich gehenden Veränderung vorgenommen. Aus der an Radiumsalzen beobachteten Wärmewirkung berechnete er zuerst, daß die Halbwertperiode des Radiums — d. i. die Zeit, die erforderlich ist, damit von einer gegebenen Menge Radium genau die Hälfte in andere Stoffe zerfällt — ungefähr 800 Jahre betrage[1]), indessen entschied er sich sehr bald darnach für 1500 Jahre[2]) als für einen wahrscheinlicheren Wert.

Später[3]) konnte er dann die Menge positiver Elektrizität bestimmen, welche einem isolierten Leiter durch die α-Teilchen mitgeteilt wird, die aus einer bekannten Gewichtsmenge Radiumbromid in Gestalt einer dünnen Schicht ausgehen; auf diese Weise erhielt er weitere Werte, auf die er eine Berechnung der Lebensdauer des Radiums gründen konnte. Wenn beispielsweise die Schicht 0,484 mg Radiumbromid enthielt, so wurde die Stromstärke, die von der Ladung herrührte, welche die α-Teilchen mit sich führten, zu $9{,}8 \cdot 10^{-13}$ Ampere gefunden. Das entsprach einem Werte von $2{,}03 \cdot 10^{-9}$ Ampere auf ein Gramm Radiumbromid, und — da meistens nicht mehr als die Hälfte der α-Teilchen entwichen (die übrigen wurden nämlich von der Platte absorbiert, auf welcher die Schicht ruhte) — so war die Gesamtladung, welche die von einem Gramm Radiumbromid in einer Sekunde ausgehenden α-Teilchen mit sich führten, gleich $4{,}07 \cdot 10^{-9}$ Ampere. Unter der Annahme, daß die Ladung, welche jedes α-Teilchen mit sich führt, dieselbe sei wie die an einem Ion haftende Ladung, nämlich $1{,}13 \cdot 10^{-19}$ Coulomb, ergab sich die Gesamtzahl der in einer Sekunde von einem Gramm Radiumbromid ausgesandten α-Teilchen zu $3{,}6 \cdot 10^{10}$. Die Zusammensetzung des verwendeten Radiumsalzes wurde als $RaBr_2$ mit einem Gehalt von 58 v. H. reinen Radiums angenommen, und daraus folgte, daß die Gesamtzahl der α-Teilchen, die in einer Sekunde aus einem Gramm Radium fortgeschleudert werden, $6{,}2 \cdot 10^{10}$ war. Diese Zahl galt für Radium selbst, das heißt für Radium, welches frei ist von anderen Produkten (*Em*, *RaA* usw.). Nimmt man an, daß ein Atom Radium, wenn es zerfällt, um ein Atom Emanation zu bilden,

1) Bakerian Lecture, Trans. Roy. Soc. **204**, 169, 1904.
2) Radioactivity, 1. Aufl., S. 333, 1904.
3) Phil. Mag. (6) **10**, 193, 1905.

ein einziges α-Teilchen aussendet, so ist die Anzahl der α-Teilchen, welche in jeder Sekunde von einem Gramm Radium fortgeschleudert werden, ein Maß für die Anzahl der Atome, welche in demselben Zeitraume eine Veränderung erfahren. Es läßt sich nachweisen, daß die Anzahl der Atome in einem Gramm Radium annähernd gleich $3{,}6 \cdot 10^{21}$ ist. Die Anzahl der in jeder Sekunde zerfallenden Atome ist, auf Grund der Anzahl der ausgesandten α-Teilchen berechnet, gleich $6{,}2 \cdot 10^{10}$. Der Bruchteil der Gesamtzahl, der in jeder Sekunde eine Umwandlung erfährt, ist demnach $1{,}72 \cdot 10^{-11}$, oder, auf ein Jahr umgerechnet, $5{,}4 \cdot 10^{-4}$. Hieraus folgt, daß die Halbwertperiode des Radiums ungefähr 1300 Jahre beträgt.

Nicht lange nach der Ausführung der vorstehenden Berechnung bestimmte Rutherford experimentell die Geschwindigkeit und das Verhältnis zwischen Ladung und Masse für die von den Radiumprodukten ausgehenden α-Teilchen; er fand dabei, daß e/m annähernd gleich $5{,}1 \cdot 10^3$ sei. Da nun der Wert von e/m für das Wasserstoffion bei der Elektrolyse des Wassers nahezu 10^4 ist, so schloß er, daß von den drei Möglichkeiten, daß das α-Teilchen 1. entweder ein Wasserstoffatom ist, das die Ionenladung für Wasserstoff mit sich führt, oder 2. ein Heliumatom ist, das die doppelte Ionenladung für Wasserstoff mit sich führt, oder 3. ein halbes Heliumatom ist, das eine einzige Ionenladung mit sich führt, — daß von diesen drei Möglichkeiten die zweite am wahrscheinlichsten ist. Rutherford hat nachgewiesen[1]), daß bei Anwendung dieser Annahme auf die Berechnung der Anzahl sekundlich von einem Gramm Radium ausgesandter α-Teilchen ein Wert erhalten wird, der halb so groß ist wie der oben berechnete, nämlich $3{,}1 \cdot 10^{10}$. Dieser Wert würde für die Halbwertperiode des Radiums 2600 Jahre statt 1300 Jahre ergeben.

Rutherford hat die Versuchsergebnisse bezüglich der Geschwindigkeit und des Wertes von e/m für die α-Teilchen auch benutzt, um auf Grund der Wärmewirkung von Radiumbromid die Zahl der α-Teilchen zu schätzen. Es hat sich ergeben, daß die von reinem Radiumbromid ausgestrahlte Wärme ungefähr 100 Grammkalorien stündlich auf ein Gramm Radium beträgt, welches Gleichgewichtsmengen seiner unmittelbaren Produkte enthält. Das ist mechanisch äquivalent mit $1{,}16 \cdot 10^6$ Erg in der Sekunde. Nehmen wir die Energie des vom Radium selbst kommenden α-Teilchens zu 19 Hundertsteln der Gesamtenergie an, die von den vier α-Strahlen-Umwandlungen (*Ra*, *Em*, *RaA* und *RaC*) herrührt, so beträgt die Wärmewirkung, die man dem Radium allein zuschreiben kann, $2{,}24 \cdot 10^5$ Erg in der Sekunde für jedes Gramm. Dabei ist die Annahme zugrunde gelegt, daß die als Wärme ausgesandte Energie von der kinetischen Energie der fortgeschleuderten α-Teilchen herrührt. Da die Energie eines α-Teilchen aus dem Radium selbst $2{,}41 \cdot 10^{14}\, e$ ist, wenn der Wert von e in elektromagnetischen Einheiten ausgedrückt wird, so ist die Anzahl der α-Teilchen, die sekundlich von einem Gramm reinen Radiums ausgeschleudert werden, das frei von seinen Produkten ist, gleich $\frac{29{,}9}{10^{10} \cdot e}$. Nehmen wir nun an, daß der Zerfall des Radiumatoms begleitet sei entweder 1. von der Ausschleuderung eines einzigen α-Teilchens mit einer Masse gleich der eines Heliumatoms und mit der doppelten Ladung eines Wasserstoffions, oder 2. von der Ausschleuderung zweier α-Teilchen mit einer Masse gleich der halben Masse eines Heliumatoms und mit einer einzigen Ionenladung, — so ist die Anzahl der Atome, die in einem Gramm Radium in einer Sekunde zerfallen, gegeben zu $4{,}1 \cdot 10^{10}$/Sek., oder zu $12{,}7 \cdot 10^{17}$ im Jahr. Nimmt man die Gesamtzahl der Atome in einem Gramm Radium zu $3{,}6 \cdot 10^{21}$ an, so ist der jährlich zerfallende Bruchteil gleich $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ und die Halbwertperiode annähernd 2000 Jahre. Der letztere Wert beträgt ungefähr 77 v. H. der höchsten auf Grund der Messung der von den α-Teilchen mitgeführten Ladung gemachten Schätzung.

Nun sind die genauen Werte vieler der bei den vorstehenden Berechnungen benutzten Größen verhältnismäßig unsicher, und man darf daher nicht erwarten, daß die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse bestenfalls mehr als die ungefähre Größenordnung für die Geschwindigkeit geben, mit der die Umwandlung im Radium erfolgt.

Die Menge Emanation, welche ein Gramm Radium erzeugt, ist gleichfalls ein Maß für die Zerfallsgeschwindigkeit des Radiums. Die Ergebnisse, welche Ramsay und Soddy auf Grund von Messungen des Volumens der von bekannten Mengen verschiedener Radiumsalze hervorgebrachten Emanation erhalten haben, stimmten gut mit den Größen überein, die nach der Umwandlungsgeschwindigkeit gemäß den ersten Berechnungen von Rutherford[1]) zu erwarten waren. Ganz kürzlich haben nun Cameron und Ramsay[2]) einen Bericht über die Ergebnisse einiger ähnlicher Versuche veröffentlicht, die sie als Zeichen dafür deuten, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit des Radiums viel größer ist, als man allgemein an-

1) Phil. Mag. (6) **12**, 348, 1906.

1) Radioactivity, 2. Aufl., S. 458, 1905.
2) Journ. Chem. Soc. **91**, 1266, 1907.

genommen hatte; sie haben dann auf Grund dieser Ergebnisse berechnet, daß der täglich zerfallende Bruchteil des Radiums $1{,}162 \cdot 10^{-5}$ ist, was einer Halbwertperiode von nur 163 Jahren entspricht.

Theorie der vorliegenden Versuche.

Aus der Zerfallstheorie folgt, daß, wenn in irgendeinem System radioaktiver Stoffe, das aus einem Vaterelement, A, und einer Reihe aufeinanderfolgender Zerfallsprodukte, B, C usw., besteht, die Mengen der einzelnen Produkte ihren höchsten möglichen Wert erreicht haben, und in dem System ein radioaktiver Gleichgewichtszustand eingetreten ist, daß dann die Anzahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome der Vatersubstanz gleich der Anzahl der in demselben Zeitraum zerfallenden Atome eines jeden der folgenden Produkte ist. Ist die Anzahl der Atome der Stoffe A, B und C bezw. gleich P, Q und R, und sind λ_1, λ_2 und λ_3 die entsprechenden Umwandlungskonstanten oder die Bruchteile der Gesamtmengen der einzelnen Stoffe, die in jeder Sekunde eine Umwandlung erfahren, so wird die Beziehung, welche unter der Bedingung des Gleichgewichts besteht, durch die Gleichung

$$\lambda_1 P = \lambda_2 Q = \lambda_3 R$$

gegeben, und die in jeder Sekunde zerfallende Menge des ersten Produktes B, die das zweite Produkt C bildet, ist genau gleich der Menge von B, die sekundlich durch den Zerfall der Vatersubstanz A gebildet wird. Das folgt eben aus der Annahme eines Gleichgewichtszustandes; wäre nämlich die in einer Sekunde zerfallende Menge von B größer oder kleiner als die in demselben Zeitraum gebildete Menge, so würde das Mengenverhältnis zwischen B und A dementsprechend abnehmen oder zunehmen, was mit der Grundannahme im Widerspruch steht.

Wenn wir also die Umwandlungsgeschwindigkeit λ_2 für das Produkt B finden wollen, und eine unmittelbare Bestimmung dieser Größe aus irgendeinem Grunde unausführbar ist, so sind wir in der Lage, von ihrem Werte dadurch Kenntnis zu erlangen, daß wir die in einem gegebenen Zeitraum aus einer bekannten Menge (P) von A gebildete Menge von B vergleichen mit der Menge von B, die mit P in radioaktivem Gleichgewicht steht. Es ist also:

$$\lambda_2 = \frac{\lambda_1 P}{Q},$$

wo $\lambda_1 P$ die sekundlich durch P Atome der Vatersubstanz A gebildete Menge von B ist.

Beim Radium ist es nun wegen seines seltenen Vorkommens und des langsamen Verlaufes seiner Umwandlung einstweilen nicht möglich, durch unmittelbare Messungen an Radiumverbindungen genau festzustellen, wie schnell sein Zerfall erfolgt. Die primären Uranmineralien indessen stellen Systeme dar, die sicherlich alt genug sind, damit die verschiedenen Produkte einen Gleichgewichtszustand erreicht haben können. Wenn man daher die Vatersubstanz, aus welcher das Radium gebildet wird, aus einem solchen Mineral abscheiden kann, und dann die von dieser Vatersubstanz gebildete Menge Radium messen und sie unmittelbar mit der Radiummenge vergleichen kann, mit der die Vatersubstanz in dem Mineral vergesellschaftet war, so ist es möglich, eine genauere Kenntnis von der Umwandlungskonstante des Radiums zu gewinnen, als man nach anderen Methoden erhalten kann.

Das konstante Verhältnis, das, wie man gefunden hat, zwischen den Mengen Uran und Radium in verschiedenen Mineralien besteht, ist ein sehr bündiger Beweis zugunsten der Annahme, daß Radium ein Zerfallsprodukt des Urans ist, aber alle Versuche, die unternommen worden sind, um das Anwachsen des Radiums in Verbindungen reinen Urans nachzuweisen, haben ergeben, daß, sofern überhaupt Radium gebildet wurde, es jedenfalls zu einem sehr kleinen Bruchteil des Betrages gebildet wurde, der auf Grund anderer Betrachtungen zu erwarten war. Es wäre indessen möglich, daß die Umwandlung des Uran X in Radium keine unmittelbare wäre, und daß die Atome Uran X zerfallen und Atome eines unbekannten Zwischenproduktes mit einer geringen Umwandlungsgeschwindigkeit bilden, aus dem dann schließlich Radium erzeugt würde.

Alle Anzeichen sprachen zugunsten der Annahme, daß dieses Zwischenprodukt, falls es bestände, eine so langsame Veränderung erfährt, daß es für die Bestimmung der Bildungs- (und Zerfalls-)geschwindigkeit des Radiums alle Vorteile einer wirklichen Vatersubstanz bietet. Bei der Suche nach diesem möglichen Zwischenprodukt fand sich schließlich[1]), daß sich aus Uranmineralien ein Stoff abscheiden ließ, aus dem zweifellos Radium in leicht meßbaren Mengen erzeugt wurde. Dieser Stoff wurde mit Thorium zusammen abgeschieden, blieb mit diesem sehr hartnäckig vereint, und zeigte ein chemisches Verhalten, das mit dem von Debierne als charakteristisch für Aktinium angegebenen nahezu identisch war. Ich glaubte daher zunächst, daß der radiumbildende Stoff Aktinium wäre, obschon ich vollauf die Notwendigkeit weiterer Forschungen anerkannte, bevor eine endgültige Folgerung gezogen werden könnte. Ich habe deshalb weitere Untersuchungen unternommen und auf Grund ihrer Ergebnisse festgestellt, daß der radiumerzeugende Stoff ein neues radioaktives Element war, dem

1) Diese Zeitschr. 7, 915, 1906.

ich den Namen „Ionium" beilegte.[1]) Inzwischen hatte Rutherford gefunden[2]), daß Radium zwar in einem von ihm untersuchten käuflichen Aktiniumpräparat gebildet wurde, daß aber der Stoff, aus welchem das Radium entstand, teilweise von dem Aktinium abgetrennt werden konnte und somit nicht mit diesem identisch sein konnte.

Experimenteller Teil.

Die in dieser Arbeit zu beschreibenden Versuche sind in der Absicht unternommen worden, die Zerfallsgeschwindigkeit des Radiums zu bestimmen. Das Verfahren bestand darin, das Ionium aus bestimmten Mengen gewisser Uranmineralien abzuscheiden und die von dem abgeschiedenen Ionium in bekannten Zeiträumen erzeugten Radiummengen mit den ursprünglich mit ihm vergesellschaftet gewesenen Radiummengen zu vergleichen.

Die in den verwendeten Mineralien vorhandene Radiummenge wurde durch Vergleichung der Aktivität der Höchst- oder Gleichgewichtsmenge der von einer kleinen Probe des gepulverten Materials entwickelten Emanation mit der Aktivität der Emanation aus einer Lösung von bekanntem Radiumgehalt bestimmt.

Die Ioniumlösungen wurden in Glasröhrchen eingeschmolzen, und von Zeit zu Zeit wurde die vorhandene Radiummenge durch Auskochen der Gase aus den einzelnen Röhrchen und Messung der Aktivität dieser Gase mit einem Elektroskope bestimmt. Die auf diese Weise gewonnene Radiumemanation ist ein Maß für die zu irgendeiner Zeit in der Röhre vorhandene Radiummenge, sie ist aber bei kurzen Ansammlungszeiten der tatsächlich in der Lösung enthaltenen Radiummenge nicht direkt proportional.[3])

Wenn eine frisch hergestellte radiumfreie Ioniumlösung eingeschmolzen wird und Radium in einem konstanten Verhältnis hervorgebracht wird, so ist nach Verlauf von t Tagen die in der Lösung vorhandene Emanationsmenge proportional

$$qt - \frac{q}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}),$$

wenn q die täglich erzeugte Radiummenge, als Funktion ihrer Gleichgewichtsmenge Emanation ausgedrückt, und λ die Umwandlungskonstante für die Emanation unter Zugrundelegung des Tages als Zeiteinheit ist. Das Verhältnis zwischen der nach Verlauf von t Tagen in der Lösung vorhandenen Emanationsmenge einerseits und der mit der gesamten dann vorhandenen Radiummenge in Gleichgewicht stehenden Emanationsmenge andererseits würde gleich

$$\frac{qt - \frac{q}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})}{qt}$$

oder

$$1 - \frac{1}{\lambda t}(1 - e^{-\lambda t})$$

sein.

So würde beispielsweise nach Verlauf von vier Tagen, wenn man λ zu 0,178 annimmt, der Wert dieses Verhältnisses

$$1 - \frac{1}{0{,}712}(1 - 0{,}49) = 0{,}286$$

sein, das heißt, die vorhandene Emanationsmenge würde das 0,286fache der mit dem in der Lösung vorhandenen Radium im Gleichgewicht stehenden Menge betragen.

Wenn in dem Ionium anfänglich eine Radiummenge q_0 vorhanden ist, so wird der Bruchteil ihrer Gleichgewichtsmenge Emanation, der sich in der Zeit t in der Lösung ansammeln wird, gleich

$$q_0(1 - e^{-\lambda t}) + qt\left[1 - \frac{1}{\lambda t}(1 - e^{-\lambda t})\right]$$

sein.

In dieser Form wurde der Ausdruck zur Ausrechnung der Versuchsergebnisse angewandt. Ich zeichnete auf Koordinatenpapier zwei Kurven mit der Zeit in Tagen als Abszisse, eine für die Werte von $(1 - e^{-\lambda t})$, die andere für die Werte von $\left(1 - \frac{1}{\lambda t}[1 - e^{-\lambda t}]\right)$; diese Kurven lieferten ein bequemes Mittel, um schnell die Werte dieser Größen für verschiedene Zeiträume zu erhalten.

Wurde nach einer Untersuchung einer Lösung früher als nach 30 Tagen eine zweite Untersuchung ausgeführt, so war der für die Emanationsmenge im zweiten Falle gefundene Wert um einen Betrag gleich $\mathcal{J}e^{-\lambda t_2}$ größer, wo $\mathcal{J}$ die bei der ersten Untersuchung gefundene Aktivität der Emanation und t_2 der Zeitraum zwischen den beiden Untersuchungen ist.

Die Methode, die ich bei der Ausrechnung der Versuchsergebnisse befolgt habe, wird aus folgendem Beispiel ersichtlich werden: Ich stellte eine Ioniumlösung (Lösung 3) her und schmolz sie ein, nachdem ich sie, um alle Emanation zu entfernen, gründlich ausgekocht hatte. Nach 5 Tagen und 22 Stunden wurden die Gase ausgekocht und im Elektroskop untersucht. Der von der Radiumemanation herrührende Elektrizitätsverlust ergab sich zu 0,094 Skalenteilen in der Minute. Nach weiteren 18 Tagen — also 23,9 Tage nach Beginn des Versuches —

1) Diese Zeitschr. **8**, 884, 1907.

2) Nature **75**, 270, 1907; **76**, 126, 1907. — Phil. Mag. (6) **14**, 733, 1907.

3) Die für diesen Fall geltenden allgemeinen mathematischen Betrachtungen sind von Rutherford erörtert und entwickelt worden. Phil. Mag. (6) **14**, 733, 1907.

wurden die Gase wiederum ausgetrieben; die jetzt gefundene Aktivität der Emanation betrug 0,613 Skalenteile des Elektroskops. Der beim ersten Versuche gefundene Wert war 0,094, und $0{,}094 \cdot e^{-18\lambda}$ ist 0,004; diese Größe wurde daher dem Werte 0,613 zugezählt und ergab 0,617 Skalenteile in der Minute für die Aktivität der Emanation zur Zeit der zweiten Untersuchung. Die Gleichungen hatten dann die Form:

für 5,9 Tage:

$$0{,}65\, q_0 + 2{,}25\, q = 0{,}094,$$

und für 23,9 Tage:

$$0{,}986\, q_0 + 18{,}36\, q = 0{,}617.$$

Aus diesen Gleichungen erhielt ich nun die Werte

$$q = 0{,}0317$$

und

$$q_0 = 0{,}034.$$

Die Empfindlichkeit des Elektroskops war so groß, daß ein Elektrizitätsverlust von 1,00 Skalenteilen in der Minute der aus $1{,}05 \cdot 10^{-9}$ Gramm Radium sich ergebenden Gleichgewichtsmenge Emanation entsprach. Die täglich erzeugte Radiummenge war also $0{,}0333 \cdot 10^{-9}$ Gramm, und die anfänglich in der Lösung vorhanden gewesene Menge $0{,}0357 \cdot 10^{-9}$ Gramm.

Ioniumlösung 1.

Die Herstellungsweise dieser Lösung ist bereits in einer früheren Arbeit[1]) beschrieben worden. Das verwendete Mineral bestand in etwa einem Kilogramm rohen Carnotiterzes, das annähernd 9 v. H. Uran und eine Gesamtmenge von ungefähr $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ Gramm Radium enthielt.[2])

Diese Lösung wurde während eines Zeitraums von insgesamt 539 Tagen auf den Zuwachs an Radium hin untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse habe ich in der nachstehenden Tabelle I aufgeführt.

In dieser Tabelle gibt die erste Spalte die Nummer des einzelnen Versuchs an, und zwar bedeutet die Nummer 1 den ersten Versuch, Nummer 2 den zweiten usf. Die zweite Spalte gibt die Zeit in Tagen, welche seit dem Zeitpunkt, an dem die Lösung hergestellt und eingeschmolzen wurde, bis zu dem Zeitpunkte verstrichen ist, zu dem die bezeichnete Untersuchung vorgenommen wurde. Die dritte Spalte gibt die bei jedem einzelnen Versuch erhaltene Menge der Radiumemanation wieder, und zwar ausgedrückt als Funktion der Gewichtsmenge Radium, mit der sie im Gleichgewicht stehen würde. Die vierte Spalte endlich enthält die während der verschiedenen Zeiträume täglich erzeugte Radiummenge, in der bereits erörterten Weise berechnet.

Tabelle I.

Anwachsen des Radiums in Lösung 1.

I	II	III	IV
1	69 Tage	$5{,}58 \cdot 10^{-9}$ g	$0{,}0187 \cdot 10^{-9}$ g
2	263 „	$9{,}22$ „ „	$0{,}0192$ „ „
3	376 „	$11{,}38$ „ „	$0{,}0188$ „ „
4	539 „	$14{,}43$ „ „	

1) Sill. Journ. **25**, 371, 1908.

2) Dies ist die in einer früheren Arbeit (diese Zeitschr. **7**, 915, 1906) erwähnte Lösung. In der angeführten Arbeit sind der Urangehalt des verwendeten Minerals und die in den ersten 193 Tagen erzeugte Radiummenge ungenau angegeben.

Die täglich erzeugte Radiummenge, wie sie sich aus den Ergebnissen der ersten und der letzten Untersuchung allein ergibt, ist $0{,}0188 \cdot 10^{-9}$ Gramm, und die in der Lösung zu Anfang vorhandene Radiummenge, aus dieser Zahl und dem Ergebnis der ersten Untersuchung berechnet, $4{,}40 \cdot 10^{-9}$ Gramm. Unter der Annahme, daß alles in dem ursprünglichen Mineral vorhanden gewesene Ionium in dieser Lösung enthalten war, ergibt sich die Umwandlungskonstante λ für Radium zu

$$\frac{6{,}9 \cdot 10^{-9}}{3{,}1 \cdot 10^{-5}} = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$$

und die Halbwertperiode zu ungefähr 3100 Jahren.

Ioniumlösung 2.

Die Herstellungsweise dieser Lösung ist gleichfalls in einer früheren Arbeit beschrieben worden.[1]) Sie wurde aus einem Kilogramm Carnotit mit einem Radiumgehalt von $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ Gramm bereitet. Die chemische Behandlung, der das Mineral unterzogen wurde, war sorgfältiger durchgearbeitet als im ersten Falle und bezweckte, wenn möglich, eine vollständigere Abscheidung des Ioniums. Die aus den mit dieser Lösung angestellten Versuchen erhaltenen Werte sind in Tabelle II angegeben. Die Anordnung dieser Tabelle ist der in Tabelle I befolgten ähnlich.

Tabelle II.

Anwachsen des Radiums in Lösung 2.

Nummer d. Untersuchung	Zeit vom Anfangspunkt, in Tagen	Gefundene Menge Radiumemanation, in Radiummengen ausgedrückt	Täglicher Radiumzuwachs
1	9	$0{,}636 \cdot 10^{-9}$ g	$0{,}0252 \cdot 10^{-9}$ g
2	32	$1{,}31$ „ „	$0{,}0246$ „ „
3	196	$5{,}35$ „ „	

Der aus (1) und (3) berechnete mittlere Radiumzuwachs entspricht $0{,}0247 \cdot 10^{-9}$ Gramm Radium täglich und die anfangs vorhandene Radiummenge $0{,}65 \cdot 10^{-9}$ Gramm. Die jährlich erzeugte Radiummenge würde $9{,}01 \cdot 10^{-9}$ Gramm betragen und einen Wert für $\lambda = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ so-

1) Sill. Journ. **25**, 372, 1908.

wie eine Halbwertperiode von 2400 Jahren ergeben.

Ioniumlösung 3.

Das in dieser Lösung enthaltene Ionium war aus 200 Gramm Uraninit aus Joachimsthal nach dem in einer früheren Arbeit [1]) beschriebenen Verfahren abgeschieden worden. Das benutzte Mineral enthielt auf ein Gramm $2{,}13 \cdot 10^{-7}$ Gramm Radium, also im ganzen $4{,}26 \cdot 10^{-5}$ Gramm Radium. Die erhaltenen Zahlen für das Anwachsen des Radiums in dieser Lösung sind in Tabelle III angegeben.

Tabelle III.

Anwachsen des Radiums in Lösung 3.

Nummer d. Untersuchung	Zeit vom Anfangspunkt, in Tagen	Gefundene Menge Radiumemanation, in Radiummengen ausgedrückt	Täglicher Radiumzuwachs
1	5,9	$0{,}0987 \cdot 10^{-9}$ g	$0{,}0333 \cdot 10^{-9}$ g
2	23,9	0,648 „ „	0,0339 „ „
3	46	1,397 „ „	0,0342 „ „
4	209	6,97 „ „	

Die mittlere täglich erzeugte Radiummenge, wie sie sich aus der ersten und der letzten Untersuchung allein berechnet, ist $0{,}0341 \cdot 10^{-9}$ Gramm und die anfangs in der Lösung vorhandene Radiummenge war nur $0{,}0346 \cdot 10^{-9}$ Gramm. Die in dieser Lösung jährlich erzeugte Radiummenge würde $12{,}45 \cdot 10^{-9}$ Gramm sein, was einen Wert von $2{,}92 \cdot 10^{-4}$ für λ ergeben und zu einer Halbwertperiode von ungefähr 2400 Jahren für Radium führen würde.

Ioniumlösung 4.

Diese Lösung wurde aus ungefähr 100 Gramm sekundärer Uranmineralien, hauptsächlich Gummit und Uranophan, nach dem bereits in meiner früheren Arbeit [1]) beschriebenen chemischen Verfahren bereitet. Bei den letzten Stufen der chemischen Behandlung ging ein beträchtlicher Teil der Ioniumlösung (ungefähr die Hälfte) durch einen Unfall verloren. Die in dem Ausgangsmineral ursprünglich vorhanden gewesene Radiummenge ist daher ohne Bedeutung; das Anwachsen des Radiums in dieser Lösung wird aber aus Tabelle IV ersichtlich.

Tabelle IV.

Anwachsen des Radiums in Lösung 4.

Nummer d. Untersuchung	Zeit vom Anfangspunkt, in Tagen	Gefundene Menge Radiumemanation, in Radiummengen ausgedrückt	Täglicher Radiumzuwachs
1	6	$0{,}150 \cdot 10^{-9}$ g	$0{,}00875 \cdot 10^{-9}$ g
2	140	1,37 „ „	

1) Sill. Journ. **25**, 373, 1908.

Die zu Beginn vorhandene Radiummenge betrug $0{,}20 \cdot 10^{-9}$ Gramm, und die jährlich erzeugte Radiummenge würde $3{,}19 \cdot 10^{-9}$ Gramm sein.

Ioniumlösung 5.

Die Abscheidung des Ioniums aus den verhältnismäßig unreinen Materialien, die zur Herstellung der vier ersten Lösungen dienten, war mit recht beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft. Die Mineralien selbst waren in keinem einzigen Reagens ganz löslich, und ich erhielt von Zeit zu Zeit allerlei unlösliche Rückstände, welche die Schwierigkeiten noch vermehrten. Es war daher schließlich zweifelhaft, ob eine vollständige Abtrennung des Ioniums bewerkstelligt worden war. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, stellte ich eine Ioniumlösung aus einer Probe sehr reinen Uraninits aus North Carolina her. Das verwendete Material bestand in genau 40 Gramm des Minerals, das im wesentlichen frei von Spuren sekundärer Veränderungsprodukte war. Dieses Material wurde mit einem Überschuß von Salpetersäure erhitzt und die Lösung zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure angefeuchtet, mit heißem Wasser behandelt, und die Lösung abfiltriert. Das auf diese Weise abgeschiedene unlösliche Material wog nach dem Glühen nur 0,0663 Gramm, oder 0,17 v. H. des verwendeten Materials. Es bestand hauptsächlich aus Kieselsäure im Betrage von 0,14 v. H. des Minerals, und nur zu 0,3 v. H. aus anderen Stoffen. Seine Aktivität war nicht größer als die von ungefähr einem Milligramm Uran.

Das Filtrat von diesem Rückstande wurde zunächst mit einem Überschuß von Schwefelwasserstoff behandelt und die Sulfide von Blei usw. entfernt. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde aus der Lösung ausgetrieben, diese dann bis zum Kochen erhitzt und mit 10 Gramm Oxalsäure versetzt. Es erfolgte unmittelbar eine Ausfällung von Oxalaten. Die Lösung wurde drei Stunden lang bis zur Abkühlung stehen gelassen. Dann wurden die ausgefallten Oxalate abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und geglüht, um die Oxalsäure zu zerstören. Der Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand von Nitraten mit reinem trockenen Äther behandelt, um das Urannitrat zu entfernen. Der von dem Äther nicht gelöste Teil des Rückstandes wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt und der entstehenden Lösung ungefähr 5 Gramm Oxalsäure zugesetzt. Es bildete sich sofort ein Niederschlag von Oxalaten, die Mischung wurde aber vor dem Filtrieren über Nacht stehen gelassen. Dann wurden die Oxalate ausgeschieden, zu den bei der ersten Ausfällung mit

Oxalsäure erhaltenen Oxalaten hinzugetan, und das Ganze sanft geglüht, um die Oxyde zu bilden. Die Oxyde wurden zur Bildung der Chloride mit Salzsäure behandelt, und die Chloride dreimal mit Ammoniak ausgefällt, um die Hydroxyde zu bilden. Der schließlich gebildete Hydroxydniederschlag wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung auf das Anwachsen des Radiums hin untersucht. Die mit dieser Lösung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle V mitgeteilt.

Tabelle V.

Anwachsen des Radiums in Lösung 5.

Nummer d. Untersuchung	Zeit vom Anfangspunkt, in Tagen	Gefundene Menge Radiumemanation, in Radiummengen ausgedrückt	Täglicher Radiumzuwachs
1	8,7	$0{,}097 \cdot 10^{-9}$ g	$0{,}0110 \cdot 10^{-9}$ g
2	21,7	0,240 „ „	0,0101 „ „
3	147,0	1,51 „ „	

Die mittlere tägliche Radiumerzeugung, aus den Untersuchungen (1) und (3) allein berechnet, betrug $0{,}0102 \cdot 10^{-9}$ Gramm, und die zu Beginn in der Lösung enthalten gewesene Radiummenge $0{,}067 \cdot 10^{-9}$ Gramm. Die jährlich erzeugte Radiummenge würde danach $3{,}72 \cdot 10^{-9}$ Gramm sein. Die in den 40 Gramm des Minerals (mit 78,5 v. H. Urangehalt) enthaltene Radiummenge wurde zu $1{,}07 \cdot 10^{-5}$ Gramm angenommen. Der sich jährlich umwandelnde Bruchteil (λ) des Radiums war danach $3{,}48 \cdot 10^{-4}$, und das ergibt 1990 Jahre für die Halbwertperiode des Radiums.

Aktivität des Ioniums in Lösungen.

Die Aktivität der in den Lösungen 1, 2, 3 und 4 enthaltenen Stoffe wurde in der bereits früher[1]) beschriebenen Weise bestimmt. Nun ist an anderer Stelle[2]) gezeigt worden, daß die Aktivität des mit Uran in radioaktivem Gleichgewicht stehenden Ioniums ungefähr 0,35 von der Aktivität des mit ihm in dem Mineral vergesellschafteten Urans beträgt. Es ist daher möglich, aus der Aktivität eines Ioniumpräparates die Gewichtsmenge Urans zu bestimmen, mit der diese Ioniummenge in radioaktivem Gleichgewicht stehen würde. Nun ist die Menge Radium bekannt, die mit einem Gramm Uran im Gleichgewicht steht[3]), und es ist daher auch möglich, die Radiummenge zu berechnen, die mit dem Ionium im Gleichgewicht steht, das in einem Präparate dieses Elementes enthalten ist. Beispielsweise wurde so gefunden, daß die gesamte Aktivität der in Lösung 1 enthaltenen Stoffe 2591 Skalenteilen in der Minute am Elektroskop entsprach. Die Aktivität der vorhandenen Thoriumprodukte wurde zu 30 Skalenteilen in der Minute berechnet; somit bleiben für die Aktivität des Ioniums 2561 Skalenteile in der Minute. Nun war die Empfindlichkeit des Elektroskops so groß, daß ein Gramm reinen Urans eine Aktivität von 124 Skalenteilen in der Minute hatte. Die Aktivität der mit einem Gramm Uran im Gleichgewicht befindlichen Ioniummenge würde daher $124 \cdot 0{,}35 = 43$ Skalenteile in der Minute sein. Daraus folgt, daß die in der Lösung 1 enthaltene Ioniummenge die mit 59,6 Gramm Urans im Gleichgewicht stehende Menge war. Die mit einem Gramm Uran im Gleichgewicht stehende Radiummenge ist $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ Gramm, und die mit dem Ioniumgehalt der Lösung 1 im Gleichgewicht befindliche Radiummenge würde demnach $2{,}02 \cdot 10^{-5}$ Gramm betragen.

Auf diese Weise habe ich die Radiummengen berechnet, die mit dem Ioniumgehalt jeder der vier ersten Lösungen im Gleichgewicht sein würden; die Ergebnisse sind in Tabelle VI angeführt. Die für das gesamte Material in den einzelnen Lösungen angenommenen Aktivitäten sind aus den Aktivitäten der Probeschichten berechnet, die aus diesen Lösungen bereitet wurden; sie sind durch die am Elektroskop beobachteten Ausschläge in Skalenteilen in der Minute angegeben. Zu der Zeit, da diese Werte erhalten wurden, waren die Schichten ungefähr vier Monate alt und hatten eine wesentlich konstante Aktivität erreicht.[1]) Spalte I gibt die Gesamtaktivität der in der Lösung enthaltenen Stoffe an, Spalte II die den vorhandenen Thoriumprodukten zukommende Aktivität, Spalte III die Aktivität des Ioniums, Spalte IV die berechnete Uranmenge (in Grammen), mit der das Ionium in radioaktivem Gleichgewicht sein würde, Spalte V die berechnete Radiummenge (in Grammen $\times 10^{-9}$), die mit dem Ionium im Gleichgewicht sein würde, Spalte VI den beobachteten jährlichen Radiumzuwachs in Grammen $\times 10^{-9}$, Spalte VII endlich den Bruchteil des Radiums, der jährlich umgewandelt wird, wie er sich aus dem Ver-

Tabelle VI.

Nummer d. Lösung	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	2591	30	2561	59,6	2,02	6,90	$3{,}41 \cdot 10^{-4}$
2	3485	84	3401	79,1	2,69	9,01	$3{,}35 \cdot 10^{-4}$
3	4405	90	4405	102,4	3,48	12,45	$3{,}57 \cdot 10^{-4}$
4	1268	68	1200	28,0	0,95	3,19	$3{,}35 \cdot 10^{-4}$

1) Die Aktivität dieser Schichten wird vermutlich wegen des Zerfalls des in ihnen enthaltenen Radiothoriums mit der Zeit langsam sinken.

1) Sill. Journ. **25**, 374, 1908.
2) Sill. Journ. **25**, 291, 1908.
3) Sill. Journ. **25**, 296, 1908.

hältnis zwischen der erzeugten Radiummenge und der mit dem Ionium im Gleichgewicht stehenden Menge ergibt.

Der Durchschnittswert für λ ist $3{,}42 \cdot 10^{-4}$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem Werte $3{,}48 \cdot 10^{-4}$, der unmittelbar aus dem Radiumzuwachs in Lösung 5 erhalten wurde.

Giesel[1]) hat einen Bericht über einige Versuche mit starken Aktiniumpräparaten veröffentlicht. Im Verlauf dieser Versuche hat er Ergebnisse erhalten, die das Vorhandensein einer sehr langsam veränderlichen Emanationsart vermuten lassen, und er hat darauf hingewiesen, daß die Erzeugung dieser neuen Emanationsart die Ergebnisse erklären würde, welche ich früher erhalten und als Anzeichen für das Entstehen von Radium in Aktiniumverbindungen aufgefaßt habe. Es ist daher wünschenswert, festzustellen, daß ich im Verlauf der hier beschriebenen Versuche nicht imstande gewesen bin, irgendwelche Anzeichen für das Vorhandensein einer Emanation zu erhalten, die nur irgendwie der von Giesel beschriebenen ähnlich gewesen wäre. Die in den Ioniumlösungen erzeugte Emanation war in jeder Hinsicht identisch mit der Radiumemanation; sie zeigte die Abfallsgeschwindigkeit und erzeugte den leicht kenntlichen aktiven Niederschlag, die für Radium charakteristisch sind.

Einen interessanten Einblick in die Leistungsfähigkeit der von Rutherford zur Abscheidung des Vaters des Radiums vom Aktinium angewandten Methode kann man aus den Angaben in seiner letzten Arbeit[2]) gewinnen. Er erwähnt dort, daß das benutzte Aktiniumpräparat eine Aktivität hatte, die ungefähr das 250fache der Uranaktivität war, und auf Seite 747[3]) gibt er die Gesamtaktivität von 0,32 Gramm dieses Materials zu 12900 an. Das würde eine Aktivität von ungefähr 160 für ein Gramm Uran entsprechen. Nun läßt sich leicht nachweisen, daß die Radiummenge, die jährlich von einer Ioniummenge mit einer Aktivität gleich der eines Grammes Uran hervorgebracht wird, ungefähr $3{,}3 \cdot 10^{-10}$ Gramm beträgt. Daraus folgt, daß in dem von Rutherford verwendeten rohen Aktiniumpräparat ungefähr ein Zehntel der Gesamtaktivität von dem vorhandenen Ionium herrührte. In ähnlicher Weise läßt sich zeigen, daß in seinem „Aktinium I" und „Aktinium II" die von Ionium herrührende Aktivität ungefähr 0,12 der Gesamtaktivität im ersteren und ungefähr 0,18 der Gesamtaktivität im letzteren Falle war. Durch die von ihm beschriebenen chemischen Operationen wurde das Mengenverhältnis zwischen Ionium und Aktinium in seinem konzentrierteren Präparat annähernd verdoppelt, es war aber immer noch beträchtlich kleiner als das, in dem diese Elemente in den Uranmineralien vorkommen.[1])

1) Chem. Ber. **40**, 3011, 1907.
2) Phil. Mag. (6) **14**, 733, 1907.
3) a. a. O.

Besprechung der Ergebnisse.

Aus den bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen Ergebnissen geht hervor, daß das Anwachsen des Radiums in den Ioniumlösungen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen während der Zeiträume, in denen die Lösungen untersucht wurden, konstant war. Das scheint den Schluß zu rechtfertigen, daß die Umwandlung des Ioniums verhältnismäßig langsam erfolgt, und daß Ionium der Stoff ist, aus dem sich unmittelbar das Radium bildet.

Offenbar hängt die Bedeutung des bei diesen Versuchen gefundenen Wertes für die Zerfallsgeschwindigkeit des Radiums hauptsächlich von der vollständigen Abscheidung des Ioniums ab. Daß diese Abscheidung des Ioniums bei der Herstellung der Lösung 5 praktisch vollkommen bewerkstelligt worden ist, scheint höchstwahrscheinlich, denn es hat sich gezeigt[2]), daß durch ähnliche und sogar noch umständlichere chemische Operationen die nach der Zerfallstheorie zu erwartende Ioniummenge aus einem reinen Uranmineral abgeschieden werden kann. Die angewendete Methode hat noch den weiteren Vorteil, daß das gewonnene Ergebnis vollständig unabhängig ist von irgendwelchem Normal-Radiumsalz oder von irgendwelcher Voraussetzung oder Annahme außer der grundlegenden Zerfallstheorie und der Folgerung, daß die Emanation ein Maß für die vorhandene Radiummenge ist. Abgesehen von der Bequemlichkeit bietet es keinen Vorteil, die Ergebnisse der einzelnen Messungen in Einheiten der Normal-Radiumlösung auszudrücken. Man könnte sie gerade so gut durch den am Elektroskop beobachteten Ausschlag in Skalenteilen in der Minute ausdrücken.[3])

Es ist daher sehr bedeutungsvoll, daß die nach diesem unmittelbaren Verfahren bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit des Radiums so nahe mit der von Rutherford auf Grund äußerst umständlicher theoretischer Betrachtungen vorausgesagten übereinstimmt.

1) Boltwood, Sill. Journ. **25**, 269, 1908.
2) Sill. Journ. **25**, 269, 1908.
3) Die Umwandlungsgeschwindigkeit des Urans, wie sie sich aus der Umwandlungsgeschwindigkeit des Radiums und der in einem Mineral mit einem Gramm Radium vergesellschafteten Uranmenge berechnet, ergibt sich zu $1{,}16 \cdot 10^{-10}$ (Jahr) $^{-1}$. Das entspricht einer Halbwertperiode von $6 \cdot 10^9$ Jahren für Uran. Diese Werte sind natürlich von der Reinheit des zur Vergleichung dienenden Radiumpräparats abhängig.

Zusammenfassung.

Aus den Ergebnissen, die ich für das Anwachsen des Radiums in Präparaten von Ionium erhalten habe, das aus Uranmineralien abgeschieden worden war, geht hervor, daß die Zerfallskonstante des Radiums einen Wert von annähernd $3{,}48 \cdot 10^{-4}(\text{Jahr})^{-1}$ hat.

Die Halbwertperiode des Radiums beträgt demnach ungefähr 2000 Jahre.

New Haven, Conn., Sloane Laboratorium der Yale-Universität, den 24. März 1908.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 14. Mai 1908.)

Über die Radioaktivität von Kalium und anderen Alkalimetallen.

Von J. C. Mc Lennan.

Im Verlaufe einiger Versuche, die sie über die Aktivität einer Reihe bisher als inaktiv betrachteter Salze angestellt haben, fanden die Herren Campbell und Wood[1]), daß Kaliumsalze eine Radioaktivität aufwiesen, die größer war als die irgendeines sonstigen bisher untersuchten Stoffes, der keinerlei sogenannte radioaktive Elemente enthielt.

Bei der Suche nach der Quelle dieser Aktivität fanden die genannten Forscher es unmöglich, die geringste aktive Verunreinigung aus den untersuchten Salzen abzuscheiden. Die Ergebnisse ihrer Forschungen, die sich auch auf Aktivitätsmessungen an einer beschränkten Zahl von Kaliumverbindungen erstreckten, führten sie zu dem Schlusse, daß die Aktivität aus dem Kalium selbst stammte und eine Atomeigenschaft dieses Metalles sei.

In einer späteren Arbeit[2]) hat Campbell einige weitere Versuche beschrieben, welche den Charakter der von den Kaliumsalzen ausgesandten Aktivität betrafen; dabei hat er zum Schlusse die Ansicht ausgesprochen, daß diese Strahlung aus β-Strahlen mit einer geringeren mittleren Geschwindigkeit bestehe, als sie den β-Strahlen des Urans zukommt.

In den letztvergangenen paar Monaten habe ich in Gemeinschaft mit Herrn W. T. Kennedy im Physikalischen Institut zu Toronto genaue Untersuchungen über die Radioaktivität einer großen Anzahl von Salzen des Kaliums und anderer Metalle angestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche bestätigen zwar die von Campbell und Wood gemachte Entdeckung, daß Kaliumsalze im allgemeinen eine ausnehmend hohe Aktivität besitzen und eine Strahlung von beträchtlichem Durchdringungsvermögen aussenden, sie stützen indessen nicht den Schluß, daß die Aktivität dieser Salze eine normale Atomeigenschaft des Kaliums sei und immer direkt proportional der in dem Salze vorhandenen Menge dieses Metalls sei.

Um die Aktivitäten der verschiedenen Salze zu messen und zu vergleichen, breiteten wir diese Salze nacheinander in dünnen regelmäßigen Schichten auf einem flachen Teller aus, den wir auf den Boden einer Ionisierungskammer von 40 cm Länge, 26 cm Breite und 28 cm Tiefe stellten. Den Sättigungsstrom, der durch die Luft in dieser Kammer floß, maßen wir mit einem empfindlichen Quadrantenelektrometer; er wurde als Maß für die Aktivität der verschiedenen Salze genommen. Die Versuche zeigten, daß der Sättigungsstrom bis zu Schichten von 2 bis 3 mm Dicke mit der Dicke der Salzschicht anstieg und bei größeren Schichtdicken konstant blieb.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den verschiedenen Salzen sind in der nachstehenden Tabelle mitgeteilt; sie stellen in allen Fällen die Aktivität einer Schicht von solcher Dicke dar, die ausreichte, um den Höchstwert des Sättigungsstromes zu liefern.

Aus dieser Tabelle geht hervor:

Erstens: Daß Proben eines bestimmten Salzes von verschiedener Herkunft sehr verschiedene Aktivitätsgrade aufwiesen. Zwei von den Chloriden unterschieden sich — wie Nr. 3 und 4 zeigen — in ihrer Aktivität um mehr als 40 v. H.; und zwei von den Hydroxyden — siehe Nr. 7 und 8 — um nahezu den gleichen Betrag. Beim Cyankalium war die Verschiedenheit der Aktivität besonders ausgeprägt. Wie aus Nr. 10 und 12 ersichtlich, zeigten zwei Proben dieses Salzes eine Aktivität, die nur annähernd 5 v. H. bzw. 20 v. H. der Aktivität betrug, welche eine Anzahl anderer Proben von derselben Zusammensetzung aufwiesen.

Außer den in der Tabelle verzeichneten Ergebnissen mag festgestellt werden, daß bei einer Gelegenheit eine Cyankaliumprobe von Kahlbaum mit einer Kaliumsulfatprobe und einer Kaliumchloridprobe von Merck verglichen wurde, und daß sich dabei ergab, daß alle drei Salze bis auf 1 v. H. genau dieselbe Aktivität besaßen.

Bei einer anderen Gelegenheit wurde eine Cyankaliumprobe von Kahlbaum mit einer Probe desselben Salzes von Merck verglichen, und es zeigte sich, daß sie eine viermal so große Aktivität entwickelte wie letztere.

In diesem Zusammenhange verdient der außerordentlich niedrige Wert besonders betont zu werden, den wir für die Aktivität der unter-

1) Proc. Camb. Phil. Soc. **14** (1), 15, 1907.
2) Proc. Camb. Phil. Soc. **14** (2), 1907.

Tabelle der Aktivitäten.

Nummer	Salz	Herkunft des Salzes	Prozentgehalt des Salzes an Metall $= K$	Aktivität d. Salzes, Sättigungsstromstärke in willkürl. Einheiten $= A$	$\frac{A}{K} \cdot 10^2$	Nummer
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
1	$KFl(H_2O)_2$	Merck	41,5	207	499	1
2	KCl	Merck	52	152	292	2
3	KCl	Kahlbaum	52	208	400	3
4	KCl	Käufliches	52	150	288	4
5	KBr	Mallinckrodt	33	105	320	5
6	KJ	Mallinckrodt	24	110	466	6
7	KOH	Merck	70	223	319	7
8	KOH	Kahlbaum	70	160	228	8
9	KOH	Merck	70	200	285	9
10	KCN	Eimer & Amend	60	41	68	10
11	KCN	Kahlbaum	60	183	305	11
12	KCN	Merck	60	8	15	12
13	KCN	Käufliches	60	191	318	13
14	KCN	Käufliches	60	208	348	14
15	KCN	Käufliches	60	185	308	15
16	KNO_3	Käufliches	38,6	85	218	16
17	KNO_3	Merck	46	125	272	17
18	$KClO_3$	Kahlbaum	32	128	400	18
19	$KMnO_4$	Käufliches	25	80	320	19
20	$KMnO_4$	Käufliches	25	78	312	20
21	$K_2C_2O_4$	Käufliches	47	126	268	21
22	$K_2C_2O_4$	Käufliches	47	93	198	22
23	$K_2SO_3(H_2O)_2$	Merck	40,2	20	50	23
24	K_2SO_4	Kahlbaum	45	141	313	24
25	$K_2CO_3(H_2O)_2$	Kahlbaum	45	141	313	25
26	$K_2C_3O_7$	Käufliches	36,4	128	387	26
27	K_3PO_4	Merck	55	166	300	27
28	$K_4Fe(CN)_6(H_4O)_3$	Kahlbaum	37	174	470	28
29	$K_6Fe_2C_{12}N_{12}$	Kahlbaum	36	163	459	29
30	K, metallisches	Merck	100	195	195	30
31	Na, metallisches	Käufliches	100	0	0	31
32	$NaCl$, eingedampftes	Käufliches	39	0	0	32
33	(1) $NaCl$, Steinsalz	Käufliches	39	66	169	33
	(2) $NaCl$, Steinsalz	Käufliches	39	0	0	
	(3) $NaCl$, Steinsalz	Käufliches	39	0	0	
34	Na_2CO_3	Käufliches	43	0	0	34
35	$LiCl(H_2O)_2$	Merck	9	0	0	35
36	$Li_2C_2O_7$	Merck	23,3	0	0	36
37	Li_2CO_3	Käufliches	19	0	0	37
38	$Rb_2Al_2(SO_4)_4(H_2O)_{24}$	Käufliches	16,3	4	2,5	38
39	$CsCl$	Käufliches	80	5	6	39
40	NH_4Cl	Käufliches	33	14	40	40
41	NH_4Br	Käufliches	18,4	0	0	41
42	$(NH_4)_2CO_3$	Käufliches	37,5	0	0	42
43	NH_4NO_3	Kahlbaum	22	0	0	43

suchten Kaliumsulfitprobe gefunden haben. Wie man sieht, zeigte das metallische Kalium selbst eine ausgeprägte Aktivität, aber der ihr zuerteilte Wert kann nicht als vergleichbar mit den für die verschiedenen Salze dieses Metalls verzeichneten Werten betrachtet werden, da es nicht möglich war, für die Untersuchung aus dem Metall so regelmäßige und gleichförmige Schichten herzustellen wie aus den Salzen.

Betrachten wir die für Kaliumsalze erhaltenen Ergebnisse im ganzen, so geht daraus hervor, daß die für $\frac{A}{K} \cdot 10^2$ gefundenen Werte so überaus weite Abweichungen zeigen, selbst dann noch, wenn man die Dichte und den Verteilungszustand der Verbindungen gebührend berücksichtigt, daß sie die Auffassung, nach welcher die Aktivität dieser Salze eine normale Atomeigenschaft des Kaliums sein soll, praktisch ausschließen.

Zweitens: Daß allerdings eine Probe Natriumchlorid in Form von Steinsalz eine Aktivität aufwies, die der von einer Reihe von Kaliumsalzen zur Schau getragenen vergleichbar war, daß hingegen mehrere andere Steinsalzproben gänzlich inaktiv befunden wurden. Metallisches Natrium, sowie eine Probe von Natriumkarbonat zeigten bei ihrer Untersuchung gleichfalls nicht die geringste Spur von Radioaktivität, und es scheint daher, daß die in dem

erwähnten vereinzelten Falle an Chlornatrium beobachtete Aktivität auf der Anwesenheit einer Spur einer aktiven Verunreinigung beruhte. Die geringen Werte, welche Elster und Geitel bei ihren Messungen über die Leitfähigkeit der Luft in einem Salzbergwerke gefunden haben, würden gleichfalls zugunsten dieser Ansicht sprechen.

Drittens: Daß, mit Ausnahme des Ammoniumchlorids, das eine schwache Aktivität aussandte, keines der Lithium- und Ammoniumsalze die geringste Spur von Radioaktivität zeigte, und daß eine Probe von Rubidiumalaun eine außerordentlich geringe Aktivität und eine Probe von Cäsiumchlorid eine eben noch meßbare aufwiesen.

Angesichts der Möglichkeit, daß die Aktivität der Kaliumsalze von der Anwesenheit eines oder mehrerer der aktiven Produkte der bekannten radioaktiven Elemente herrühren könnte, erschien es uns ratsam, eine Anzahl der Salze einer beträchtlichen Temperatursteigerung zu unterwerfen, um zu sehen, ob irgendein Teil des für die Aktivität verantwortlichen Stoffes durch Verdampfung ausgetrieben werden könnte.

Zu diesem Zwecke wurde eine Kaliumsulfatprobe, an der eine verhältnismäßig hohe Aktivität gefunden worden war, bis über 1000° C erhitzt und eine beträchtliche Zeit hindurch auf dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Behandlung wurde das Salz wieder untersucht, und es fand sich, daß es dieselbe Aktivität besaß wie zuvor. Wir machten ähnliche Versuche, um die Aktivität von Kaliumchlorid- und Kaliumcyanid-Proben herabzusetzen, doch erhielten wir bei keinem dieser Versuche irgendwelche Verminderung der Aktivität infolge der Erwärmung.

Wir versuchten auch, aktive Verunreinigungen, die möglicherweise in den aktiven Salzen zugegen sein könnten, durch Elektrolyse, durch Umkristallisieren, durch Lösen in Äther und durch Ausfällen mit Ammoniumkarbonat abzuscheiden, aber, vielleicht mit Ausnahme der Behandlung mit Äther, erwies es sich nicht als möglich, durch irgendeines dieser Verfahren eine meßbare Abscheidung irgendwelcher radioaktiver Verunreinigungen zu bewerkstelligen. Bei der Behandlung mit Äther erhielten wir einige schwache Andeutungen einer solchen Abscheidung, indessen waren die Ergebnisse nicht klar genug, um eine bestimmte Behauptung in dieser Hinsicht zu rechtfertigen.

Physikalisches Institut der Universität Toronto, 15. April 1908.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 20. Mai 1908.)

Chemische Reaktionen im Magnetfelde.

Von G. Berndt.

Quantitative Versuche über den Einfluß des Magnetfeldes auf chemische Reaktionen sind zuerst von Nichols[1]) angestellt. Dieser setzte ein Becherglas von 250 cm³ Inhalt auf die Pole eines Elektromagneten, der in ein Glasgefäß mit Sand gesetzt war, um so die Erwärmung durch den Strom unschädlich zu machen; gegen Strahlungsverluste wurde das Becherglas nicht geschützt. In dieses wurden 50 bis 100 cm³ verdünnte Säure getan und dann in der Regel 2 g Ferrum limatum alcoholisatum hineingeschüttet; der Temperaturanstieg wurde in Intervallen von 30 Sekunden bei erregtem und nicht erregtem Magneten mit einem Thermometer gemessen. Die Stärke des verwendeten Magnetfeldes ist nicht angegeben.

Die von Nichols erhaltenen Resultate sind in der Tab. 1 wiedergegeben, in welcher Z die Zeit bis zur Erreichung der Höchsttemperatur und t den maximalen Temperaturanstieg bedeuten.

Tabelle 1.

Versuche von Nichols.

Aufzulösender Körper	Lösungsmittel	Magnetfeld nicht erregt		Magnetfeld erregt	
		Z	t	Z	t
Fe	Königswasser	8½ Min.	25,7°	1½ Min.	33,2°
Fe	HNO_3	12½ „	22,7°	1 „	27,9°
Fe	HCl	1 „	11,39°	1 „	12,36°
$Fe + KClO_3$	HCl	47 Sek.	33,85°	4½ „	19,95°
			34,46°*		24,48°*
Fe	H_2SO_4	5 Min.	8,7°	4½ „	8,36°
Cu	HNO_3	244,5 Sek.	4,88°	245,6 Sek.	4,88°

* Korrigiert wegen der negativen Wärmetönung bei der Lösung des $KClO_3$.

Die mitgeteilten Daten sind Mittelwerte aus mehreren Versuchen, doch ist die Anzahl derselben außer bei HCl (10 Stück) nicht angegeben; ebenso fehlen Angaben über den Grad der Übereinstimmung der einzelnen Versuche; nur bei Königswasser und HNO_3 gibt Nichols mehrere Versuche, und zwar bei nicht erregtem Magnetfelde, an. Bei jenem schwankt z. B. Z zwischen 4½ bis 8½ Min. und t zwischen 20,7° bis 25,7°, bei dieser Z zwischen 11½ bis 13½ Min. und t zwischen 20,9° bis 24,5°; die Übereinstimmung ist nach diesen Angaben nicht als gut zu bezeichnen.

Aus den Versuchen mit diesen beiden Säuren folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und die Wärmetönung im Magnetfelde bedeutend wächst. Beide Versuche sind aber ohne jedwede Beweiskraft, denn bei nicht erregtem Magnetfelde

1) E. L. Nichols, Sill. Journ. **31**, 272—283, 1886.

erfolgt die Auflösung des Eisens meist unter Wasserstoffentwicklung mit höchstens gegen Schluß der Reaktion auftretenden NO_2-Dämpfen, im Magnetfeld beginnt dagegen die Auflösung des Eisens sofort mit der Aussendung derselben. Dadurch wird eine andere Oxydationsstufe des Eisens erzielt und die Reaktion kann sowohl qualitativ wie quantitativ einen anderen Verlauf nehmen. Man kann also nur sagen, daß durch das Magnetfeld der Charakter der Reaktion geändert wird, Schlüsse über Unterschiede in der Wärmetönung lassen sich aber aus diesen Versuchen nicht ziehen. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Versuchen bei *HCl* und H_2SO_4, wo das Magnetfeld den Reaktionscharakter nicht ändert; damit sinken auch die Unterschiede im Wärmeverlauf auf geringe Beträge. Bei *HCl* ergibt sich im Magnetfelde eine etwas größere, bei H_2SO_4 eine etwas geringere Wärmemenge, während die Zeit bis zur Erreichung der maximalen Temperatur nahezu unbeeinflußt bleibt. Die beiden Versuche widersprechen demnach einander völlig. Auch bei der Lösung des Eisens in *HCl* unter Zusatz von $KClO_3$ ist die Wärmemenge im Magnetfelde geringer als außerhalb desselben, andererseits aber wird die Reaktion stark verzögert.

Aus alledem geht hervor, daß bei den Versuchen von Nichols sekundäre, nicht beachtete Einflüsse eine große Rolle spielen. Groß[1]) nimmt an, daß sich wegen des im Vergleich zum Wasser geringeren Diamagnetismus von HNO_3 um das magnetisierte Eisen eine säurereichere Schicht bilde, welche das Eisen stärker angreife. Ähnlich müßten die Verhältnisse auch bei H_2SO_4 liegen, was aber den Versuchsergebnissen widerspricht. Groß glaubt dies damit erklären zu können, daß sich bei der Mischung von Wasser und H_2SO_4 Hydrate bilden, über deren Diamagnetismus man von vornherein keine Angaben machen könne. Andererseits verhalten sich Wasser und *HCl* in bezug auf ihre magnetischen Eigenschaften nahezu gleich, so daß sich bei der Auflösung von Eisen innerhalb und außerhalb des Magnetfeldes keine großen Unterschiede ergeben können. Mir scheint aber diese Erklärung nicht ausreichend zu sein. Die Differenzen des Diamagnetismus der einzelnen Flüssigkeiten sind viel zu gering, als daß bei den von Nichols verwendeten (anscheinend schwachen) Feldern Konzentrationsänderungen auftreten könnten, zumal durch den heftigen Charakter der Reaktion ein kräftiges Durcheinanderrühren bewirkt wird. Eher könnte man noch vermuten, daß die gebildete Eisensalzlösung sich um das magnetisierte Eisen konzentriere und dieses dadurch vor den weiteren Angriffen der Säure schützt. In der Tat variiert nach Duhem[1]) die Konzentration einer Eisensalzlösung im Magnetfelde, und zwar so, daß die Flächen gleicher Magnetisierung zusammenfallen mit denen gleicher Konzentration. Es müßte danach die Reaktion im Magnetfelde langsamer verlaufen, eine Folgerung, die sich nach den Versuchen von Nichols nicht entscheiden läßt.

Meiner Ansicht nach rühren die wesentlichen Differenzen bei den obigen Versuchen von der Nichtberücksichtigung von Fehlerquellen her: Wärme, welche bei erregtem Magnetfelde vom Magneten an die Flüssigkeit abgegeben wird, Verschiedenheit der Strahlungsverluste bei erregtem und nicht erregtem Magnetfelde und Unterschiede in dem abkühlenden Einfluß der Gefäßwände, je nach dem mehr oder minder heftigen Charakter der Reaktion. Diese Fehlerquellen, welche, wie aus dem Abfallen der von Nichols mitgeteilten Temperaturkurven nach Erreichung der Höchsttemperatur folgt, ziemlich beträchtlich waren, genügen vollauf, um die von Nichols gefundenen Differenzen zu erklären und den von ihm gesuchten Effekt zu verdecken, der viel zu klein ist, als daß er mit verhältnismäßig einfachen Hilfsmitteln nachzuweisen ist, worauf schon Rowland und Bell[2]) aufmerksam gemacht haben. Daß solch ein Effekt bestehen muß, hat Duhem theoretisch bewiesen; er kommt zu dem Resultat, daß, wenn man den Magnetismus der gebildeten Verbindung vernachlässigen kann, im Magnetfeld weniger Wärme entwickelt wird, vorausgesetzt, daß der Koeffizient der Magnetisierung mit wachsender Temperatur abnimmt oder konstant bleibt; wächst er dagegen, so läßt sich ohne numerische Daten nichts voraussagen. Wenn man aus den Versuchen bei verhältnismäßig schwachen Feldern[3]) einen Schluß ziehen darf, so würde die erste Bedingung erfüllt sein; es wäre also bei der Auflösung von Eisen im Magnetfelde eine geringere Wärmemenge zu erwarten.

Wegen der Kleinheit des zu erwartenden Effektes muß man ein relativ starkes Feld verwenden, andererseits müssen aber die bei Nichols aufgetretenen Fehlerquellen nach Möglichkeit vermieden, bezw. in Rechnung gesetzt werden können. Danach ergab sich die folgende Versuchsanordnung: Das Magnetfeld lieferte ein Elektromagnet mit quadratischen Polschuhen (50 × 50 mm), welcher bei 25 Amp. und 19 mm Interferrikum ein Feld von etwa 3000 Gauß lieferte. In diesen Zwischenraum wurden zwei

1) Th. Groß, Verhdlg. d. d. Phys. Ges. **6**, 45—53, 1887.

1) P. Duhem, De l'aimantation par influence. Thèse du doctorat, Paris, 138 S., 1888.

2) H. A. Rowland und Bell, Sill. Journ. **36**, 39—47, 1888.

3) z. B. W. Kunz, Beil. z. Progr. d. Großh. Ludwig-Georg-Gymn. z. Darmstadt, Ostern 1893.

versilberte Dewarsche Gefäße von 10 mm innerem, 18 mm äußerem Durchmesser und 25 cm Länge mit ihrem unteren Teile gesetzt. Durch Einpacken in Watte, die durch Pappe gehalten wurde, war nach Möglichkeit dafür gesorgt, daß die vom Magneten aufsteigende warme Luft die Gefäße nicht traf. Die Temperatur wurde mit Thermoelementen aus Nickel-Kupfer gemessen, da zu befürchten stand, daß bei Eisen-Konstantan das Magnetfeld auf das Eisen irgendwelche Einflüsse ausübe. Die thermoelektromotorische Kraft der verwendeten Kombination von $23{,}10^{-6}$ Volt für 1^0 gab bei dem zur Verfügung stehenden D'Arsonvalgalvanometer von Edelmann mit 466 Ohm innerem Widerstande einen Ausschlag von mehr als 2 cm (für 1^0) bei 382 cm Skalenabstand; dabei waren noch 2000 Ohm vorgeschaltet, um die Schwingungen nach Möglichkeit aperiodisch zu machen.

Der blanke Nickeldraht von $^1/_{10}$ mm Durchmesser war in ein dünnes Glasrohr (1 mm Durchmesser) eingeschlossen und mit dem umsponnenen Kupferdraht von gleichfalls $^1/_{10}$ mm Durchmesser verlötet. Beide waren dann in ein dünnwandiges Glasrohr von 3 mm äußerem Durchmesser eingesetzt und in einen Ebonitpfropfen eingekittet, der auf die Dewarschen Gefäße paßte. Außerhalb des Glasrohres war der Nickeldraht, welcher in einem Stück von einem Thermoelement zum anderen reichte, durch einen übergezogenen Gummischlauch geschützt, der mit Picein auf dem Ebonitpfropfen festgekittet war. Trotz der vielen Operationen, welche mit den Thermoelementen vorgenommen werden mußten, ist ein Reißen des Nickeldrahtes dadurch vollständig vermieden worden. Im Laufe der Versuche mußte der eine Kupferdraht ausgewechselt werden, da etwas Salzsäure in das Glasrohr hineingekommen war; irgendwelche Änderungen traten dadurch nicht ein. Die Länge der Thermoelemente war so gewählt, daß sie bis etwa in die Mitte der Säurefüllung der Gefäße (in der Regel 5 cm^3) reichten.

Die Empfindlichkeit der Thermoelemente, welche sich als proportional der Temperaturdifferenz der Lötstellen ergab, wurde während der Dauer der Versuche an jedem Morgen bestimmt, indem sie in zwei mit Watte umhüllte Gefäße mit Wasser gebracht wurden, deren Temperaturdifferenz (etwa 30^0) mit zwei miteinander verglichenen $^1/_{10}{}^0$ zeigenden Thermometern während der Beobachtung dauernd gemessen wurden; es wurden immer nur die Ausschläge nach einer Seite benutzt. Die Empfindlichkeit blieb während der Hauptversuche auf 1 Proz. konstant (im Durchschnitt 2,32 cm, nach einigen Änderungen am Galvanometer 2,06 cm für 1^0 Temperaturdifferenz). Ein Einfluß des Magnetfeldes auf die thermoelektromotorische Kraft konnte nicht beobachtet werden.

Um möglichst schnell vollständige Lösung zu erzielen, wurde Ferrum limatum alcoholisatum, als chemisch rein von Merck bezogen, verwendet. Es blieb stets ein sehr geringer Teil ungelöst zurück; daß dieser aber auf die Resultate keinen Einfluß mehr ausübte, ging daraus hervor, daß der Galvanometerausschlag nach Anbringung der Strahlungskorrektion konstant blieb. Um das Eisenpulver, bevor es mit der Säure in Berührung kam, zu magnetisieren, war nach mancherlei Versuchen folgende Vorrichtung getroffen worden: Durch eine Bohrung des einen Ebonitpfropfens, in welche die Thermoelemente eingekittet waren, war nach oben ein Glasrohr eingesetzt. Dieses diente als Führung für einen Glasstab, an dessen unteres Ende die Patrone mit dem abgewogenen Eisen angebunden wurde. Für diese Patronen wurden dünne Zigarettenhülsen verwendet, die, um möglichste Gleichmäßigkeit zu erzielen, in einem größeren Quantum bezogen waren. Sie wurden von der verwendeten verdünnten Säure nicht angegriffen und setzten andererseits wegen des dünnen Papieres dem Einwirken der Säure auf das Eisen keinen bedeutenden Widerstand entgegen.

Zu Beginn jedes Versuches wurden die beiden Dewarschen Gefäße mit der gleichen Menge Säure (in der Regel 5 cm^3, bei den letzten Versuchen 10 cm^3) gefüllt, welche mit derselben geeichten Pipette abgemessen wurden; dann wurden die Thermoelemente eingesetzt. Das eine Gefäß wurde sogleich in seine definitive Lage gebracht, das andere aber, in welchem nachher die Reaktion vor sich ging, so weit gesenkt, daß die an dem Glasstabe befestigte Patrone sich in dem Magnetfeld befand, ohne die Säure zu berühren. Der Glasstab wurde dann festgeklemmt und der Gang des Galvanometers beobachtet. Es wurde so lange gewartet, bis sich der Ausschlag in 5 Min. um nicht mehr als 1 mm änderte. Man war dann sicher, daß während der weiteren Zeitabschnitte von je 5 Min. diese Änderung immer kleiner wurde, so daß man auf die durchschnittliche Versuchsdauer von 30 Min. eine maximale Änderung von 2 bis 3 mm ansetzen darf; in der Regel war sie viel geringer. Dann wurde das Gefäß mit Hilfe eines Reagenzglashalters gehoben und nach einer Stoppuhr zunächst alle $^1/_4$, darauf alle $^1/_2$, sodann alle 1 und schließlich alle 2 Min. der Ausschlag des Galvanometers abgelesen, und zwar mindestens noch 5 Min. nach Erreichung des maximalen Ausschlags.

Trotz des guten Schutzes gegen Wärmeverluste durch Strahlung konnten diese doch nicht vernachlässigt werden, bewirkten doch

diese Verluste bei den größten benutzten Ausschlägen (etwa 50 cm) einen Rückgang des Galvanometers um 3 mm für die Minute. Der Verlust erwies sich als proportional der Temperaturdifferenz in den beiden Gefäßen. Trotzdem die Temperatur bei erregtem Magnetfelde zwischen den Polschuhen bis auf 40° stieg, ergab sich bei einer Füllung von 5 cm^3 der Strahlungsverlust als identisch mit dem bei nicht erregtem Felde. Durch die gewählte Anordnung war es erreicht, daß beide Gefäße durch die Stromwärme völlig gleichmäßig beeinflußt wurden und ihre Temperaturdifferenz durch die Außentemperatur ungeändert blieb. Dies war auch der Grund dafür gewesen, die Lötstelle des zweiten Thermoelementes nicht in schmelzendes Eis, sondern in eine gleiche, im zweiten Gefäß befindliche Säuremenge zu setzen.

Durch das lebhafte Aufbrausen — lief doch selbst bei einigen Versuchen bei nicht erregtem Felde ein Teil der Säure über — tritt nun eine bedeutende Vergrößerung der von der Säure bedeckten Fläche ein. Aber auch unter diesen Umständen ergaben sich für die Verluste nur dieselben Werte, wenigstens bei nicht erregtem Felde; im Magnetfelde waren die Verluste etwas größer, doch braucht diese Differenz nicht berücksichtigt zu werden, da hier ein lebhaftes Aufbrausen nur in den ersten zwei Minuten eintrat, wo die Temperaturdifferenz noch gering ist, nachher aber die Reaktion verhältnismäßig ruhig verläuft, so daß keine bedeutende Vergrößerung der von der Säure bedeckten Oberfläche mehr eintreten kann.

Bei den Versuchen mit 10 cm^3 Säure waren die Strahlungsverluste bei nicht erregtem Felde dieselben wie bei 5 cm^3. Im Magnetfelde trat insofern ein Unterschied ein, als die Säure in dem Gefäß, in welchem keine Reaktion erfolgte, etwas stärker erwärmt wurde als in dem anderen. Dadurch sank nach Beendigung der Reaktion die Temperaturdifferenz im Magnetfelde scheinbar schneller als außerhalb desselben; natürlich wurde die hierdurch bedingte Korrektion berücksichtigt.

Es wäre zu überlegen, ob nicht der Charakter der Reaktion im Magnetfelde dadurch geändert werden konnte, daß die Säure infolge der starken Erwärmung des Magneten auf höhere Temperatur gebracht wurde. Die Höchsttemperatur, welche am Schluß der Versuche im Interferrikum gemessen wurde, betrug etwa 40° (Zimmertemperatur etwa 15°). Diese starke Erwärmung trat aber erst in den letzten Minuten ein, so daß es sehr ungünstig gerechnet ist, wenn man für die halbe Versuchsdauer von 15 Min. den Wert von 25° Temperaturüberschuß in Rechnung setzt. Bei einer Temperaturdifferenz von 25° zwischen den beiden Dewarschen Gefäßen bewirkte nun der Strahlungsverlust (bei Zimmertemperatur) einen Rückgang des Galvanometerausschlags um 3 mm für die Minute, was einer Temperaturerniedrigung von 0,15° für die Minute entspricht. Danach würde die Einstrahlung durch die Stromwärme eine Temperaturerhöhung von 2,25° für die ganze Versuchsdauer ergeben. Diese Erwärmung ist aber viel zu gering, als daß dadurch der Charakter der Reaktion geändert werden könnte.

Für die Versuche kamen nur, da möglichst schnelle Lösung erzielt werden mußte, HNO_3, HCl und H_2SO_4 in Betracht. Aus Gründen, die bereits bei Besprechung der Versuche von Nichols angegeben sind, mußte aber die erste dieser Säuren ausscheiden. Es wurde deshalb chemisch reine, verdünnte HCl vom spez. Gew. 1,12 in Mengen von 5, bezw. 10 cm^3 benutzt. Weiterhin wurden auch einige Versuche mit verdünnter H_2SO_4 angestellt, bei denen aber verschiedene Schwierigkeiten auftraten. Die Reaktion dauerte sehr lange, und es zeigte sich bei den Versuchen bei nicht erregtem Felde, daß sich an dem Glasrohre des Thermoelements und dem Glasstabe durch das Aufbrausen eine schlammartige Eisenschicht abgesetzt hatte, welche bei erregtem Magnetfelde fehlte. Aus diesen beiden Gründen kommt den Versuchen mit H_2SO_4 eine geringere Beweiskraft zu.

Zur Kontrolle wurde auch der Wärmeverlauf bei der Auflösung von Zink (0,25 g Feilspäne von chemisch reinem granulierten Zink) in 5 cm^3 HCl innerhalb und außerhalb des Magnetfeldes gemessen. Während die Versuche mit Eisen sämtlich auf eine Empfindlichkeit von 2 cm für 1° Temperaturdifferenz umgerechnet und die Strahlungskorrektionen angebracht sind, ist dies bei den Versuchen mit Zink wegen des völlig gleichmäßigen Verlaufs der Reaktion in beiden Fällen nicht geschehen.

Um die Ansicht von Groß über den Einfluß des verschiedenen Diamagnetismus von Säure und Wasser zu prüfen, wurden schließlich einige Versuche mit Zink angestellt, in welches, in ein Glasrohr eingeschmolzen, eine Eisenmenge von 0,17 g gelegt wurde. Es zeigte sich aber auch hier innerhalb und außerhalb des Magnetfeldes kein Unterschied, auch nicht in der Reaktionsgeschwindigkeit. Ob nicht aber bei der Auflösung von Eisen Konzentrationsänderungen der gebildeten Eisensalzlösungen eingetreten sind, darüber können natürlich diese Versuche nichts entscheiden.

In den nachfolgenden Tabellen und Figuren sind die erhaltenen Versuchsresultate wiedergegeben, und zwar die Mittelwerte der zu den einzelnen Zeiten beobachteten Galvanometerausschläge, soweit nichts anderes bemerkt, um-

gerechnet auf eine Empfindlichkeit $C = 2$ cm für 1^0 Temperaturdifferenz und korrigiert wegen der Strahlungsverluste. Bei den Versuchen ohne Magnetfeld sind bei 0,5 g Eisen außerdem noch die beiden Versuche einzeln mitgeteilt, welche die größten Abweichungen in dem Verlaufe der Reaktion zeigen.

Tabelle 2.

5 cm^3 verdünnte *HCl*, 0,5 g *Fe*, die Ausschläge reduziert auf 0,1 g *Fe* (vgl. Fig. 1).

Zeit in Min.	Magnetfeld erregt	Magnetfeld nicht erregt	Versuch VI	Versuch XXIII
1/4	2,14	0,14	0,10	0,05
1/2	3,69	0,90	0,36	0,48
3/4	5,37	2,43	1,23	1,67
1	6,75	3,60	4,12	2,06
1 1/4	7,60	4,18	3,78	2,84
1 1/2	8,30	4,82	4,34	3,64
1 3/4	8,64	5,50	5,19	4,26
2	8,97	6,19	5,89	4,74
2 1/4	9,18	7,00	7,14	5,37
2 1/2	9,49	7,70	8,03	5,84
2 3/4	9,69	8,34	8,84	6,25
3	9,87	8,99	9,94	6,66
3 1/4	10,02	9,55	10,83	6,77
3 1/2	10,15	10,09	11,41	7,20
3 3/4	10,27	10,49	12,03	7,72
4	10,34	10,83	12,34	8,00
4 1/4	10,46	11,13	12,70	8,27
4 1/2	10,53	11,27	12,84	8,57
4 3/4	10,68	11,55	13,24	8,82
5	10,74	11,68	13,32	9,01
5 1/2	10,88	11,76	13,01	9,44
6	11,00	11,72	12,63	9,56
6 1/2	11,09	11,50	12,49	10,09
7	11,13	11,53	12,26	10,30
7 1/2	11,26	11,46	12,09	10,51
8	11,30	11,41	11,99	10,64
8 1/2	11,38	11,35	11,88	10,75
9	11,41	11,27	11,83	10,82
9 1/2	11,46	11,24	11,83	10,89
10	11,49	11,19	11,74	10,92
11	11,55	11,14	11,66	11,00
12	11,61	11,08	11,66	11,02
13	11,61	11,02	11,55	11,04
14	11,66	11,02	11,53	11,06
15	11,69	10,94	11,52	11,08
17	11,69	10,98	11,42	11,10
19	11,72	10,98	11,34	11,10
21	11,69	10,97	11,29	11,12
23		10,96	11,24	11,12
25		10,99	11,18	11,15

Die mitgeteilten Werte sind bei erregtem Magnetfelde das Mittel aus 5 Versuchen, welche von dem Mittelwert um etwa 1 Proz. abweichen. Vereinzelte Versuche in schwächeren Magnetfeldern ergaben keine wesentlich davon abweichende Resultate. Bei nicht erregtem Felde ist das Mittel aus 10 Versuchen genommen, die von dem Mittelwerte um durchschnittlich 2 Proz. abweichen.

Aus den obigen Daten folgt, daß die Dauer der Reaktion durch das Magnetfeld nicht beeinflußt wird, daß sich aber sonst charakteristische Unterschiede ergeben. Im Magnetfeld beginnt die Reaktion sofort, die Temperaturkurve steigt während der ersten 1 1/2 Minuten ziemlich steil an, verläuft dann flacher (bis 10 Min.) und schließlich von 15 Min. ab parallel zur Abszissenachse. Bei nicht erregtem Magnetfelde beginnt die Reaktion erst nach 1/4 Min. (die Zeit, welche die Säure braucht, um das Papier der Patrone zu durchdringen), die Temperaturkurve steigt dann 5 1/2 Min. lang ziemlich steil an (aber in geringerem Maße als bei erregtem Felde), sinkt darauf (bis 15 Min.), zuerst schnell, dann langsamer, und verläuft zum Schluß auch parallel zur Abszissenachse; zwischen den einzelnen Versuchen zeigen sich dabei verhältnismäßig große Abweichungen. Dieser eigentümliche Verlauf der Kurve erklärt sich durch das lebhafte Aufbrausen; bei einigen Versuchen, welche natürlich nicht berücksichtigt wurden, wurde etwa 1/3 der Säure und des Eisens herausgeschleudert. Es wurde daher nur die Temperatur der im unteren Teil des Gefäßes gebliebenen Säure gemessen; der emporgewirbelte Teil kühlte sich an den Wänden ab und floß, nachdem der Verlauf der Reaktion ruhiger geworden (also etwa nach 5 Min.), zurück, wodurch die Temperatur des ersten Teiles erniedrigt wurde. Wenn man annehmen könnte, daß eine der aufgewirbelten Säuremenge äquivalente Eisenmenge mit empor genommen wäre, würde die erreichte Höchsttemperatur maßgebend sein. Da in der Tat das Maximum mit dem im Magnetfeld erreichten zusammenfällt (vgl. die gestrichelte Kurve in Fig. 1), scheint diese Annahme nicht völlig von der Hand zu weisen zu sein; wenigstens würde sich dann Übereinstimmung mit den späteren Versuchen ergeben. Ein endgültiger Schluß läßt sich aber aus dem bisher Mitgeteilten nicht ziehen.

Die sonstigen Abweichungen der Kurven bei erregtem Magnetfelde finden eine einfache Erklärung durch die magnetischen Verhältnisse. Im Felde tritt eine regelmäßige Anordnung der Eisenteilchen, etwa in der Richtung der Kraftlinien, ein, wie eine zufällige Beobachtung beweist: durch irgendwelche Störungen war bei einem Versuch mit H_2SO_4 das Eisen nicht völlig gelöst; als man es ausgoß, sah man kleine Ketten von Eisenteilchen, wie große Kommabazillen aussehend. Dadurch wird ferner das Zerstören der Patrone begünstigt, so daß die Reaktion fast momentan beginnen kann. Durch das Magnetfeld wird auch das Eisen an dem Mitemporgerissenwerden gehindert, so daß das Aufbrausen viel weniger energisch geschehen konnte wie bei nicht erregtem Felde; deshalb fällt auch der abkühlende Einfluß der Gefäßwände, wenigstens zum großen Teile, fort. Hinzu kommt vielleicht noch, daß sich um das Eisen im Magnetfelde, wie schon oben erwähnt, die Eisenchlorürlösung konzentrierte und damit die Säure von dem Eisen fernhielt, so daß der

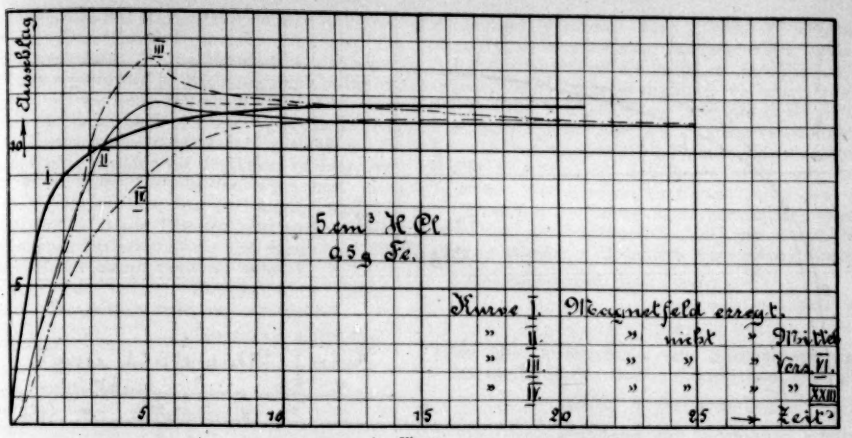


Fig. 1.

Reaktionsverlauf ruhiger wurde. Bei nicht erregtem Felde wird die Anordnung der Teilchen eine zufällige sein, was die hier auftretenden relativ großen Unterschiede in dem Verlauf der einzelnen Versuche erklärt.

Die Versuche mit 0,5 g *Fe* und 5 cm³ verdünnter H_2SO_4 ergaben analoge Resultate; wegen der hierbei auftretenden, oben erwähnten Unregelmäßigkeiten aber wurde nur eine geringe Anzahl von Versuchen angestellt, deren Wiedergabe nicht lohnen würde. Da auch die Versuche mit 0,25 g *Fe* und 5 cm³ verdünnter *HCl* einen ähnlichen Verlauf ergaben wie bei 0,5 g *Fe*, kann gleichfalls von einer Wiedergabe ihrer Einzelheiten Abstand genommen werden.

Tabelle 3.

10 cm³ verdünnte *HCl*, 0,1 g *Fe*, die Ausschläge reduziert auf 5 cm³ *HCl* (vgl. Fig. 2).

Zeit in Min.	Magnetfeld erregt	Magnetfeld nicht erregt	Zeit in Min.	Magnetfeld erregt	Magnetfeld nicht erregt
1/4	2,12	0,35	6	11,24	11,91
1/2	4,37	1,22	7	11,70	12,22
3/4	5,62	2,83	8	11,89	12,37
1	6,67	4,67	9	12,14	12,47
1 1/4	7,29	6,09	10	12,32	12,62
1 1/2	7,78	7,23	12	12,66	12,74
1 3/4	8,11	8,00	14	12,89	12,82
2	8,47	8,58	16	13,07	12,92
2 1/2	9,05	9,60	18	13,10	12,98
3	9,52	10,14	20	13,03	13,02
3 1/2	9,91	10,68	22	13,01	13,01
4	10,21	11,05	24	12,97	13,03
4 1/2	10,57	11,36	26	12,98	13,05
5	10,67	11,58	28	12,97	13,02
			30	12,96	13,07

Bei erregtem Magnetfelde ist das Mittel aus 6 Versuchen angegeben, welche, abgesehen von 2 Versuchen, um weniger als 1/2 Proz. vom Mittel abweichen. Bei diesen beiden Prozessen zeigte die Strahlungskorrektion von den sonstigen abweichende ϑ Werte, so daß sie hier nicht mit der gewohnten Genauigkeit angebracht werden konnte. Diese Abweichung rührt bei dem einen Versuch davon her, daß das Magnetfeld von dem vorhergehenden Versuch noch nicht genügend wieder abgekühlt war, bei dem zweiten davon, daß ein etwas stärkerer Strom als sonst gebraucht worden war. Durch die Unsicherheit der Strahlungskorrektion in den letzten Minuten erklärt es sich auch, daß die Werte zum Schluß scheinbar etwas abnehmen. Tatsächlich bleiben sie, wie die meisten Versuche zeigen, konstant, so daß man als konstanten Endwert den Wert 13,05 annehmen kann. Bei nicht erregtem Magnetfelde ist das Mittel aus 10 Versuchen mitgeteilt, welche, von einem Versuch abgesehen, um höchstens 1 1/2 Proz. vom Mittelwert abweichen. Die Mittelwerte der an den einzelnen Tagen angestellten Versuchsserien weichen sogar um weniger als 1 Proz. voneinander ab.

Bei diesen Versuchen unterscheidet sich der Verlauf der beiden Temperaturkurven nur wenig voneinander, doch bleiben die schon bei 0,5 g *Fe* für die ersten Minuten konstatierten Unterschiede auch hier erhalten. Die Dauer der Reaktion, sowie die erzeugte Wärmemenge ist bei erregtem und nicht erregtem Magnetfelde bis auf etwa 1 Proz. dieselbe. Aus diesen Versuchen kann man, da die Reaktion in beiden Fällen nahezu gleichartig verläuft, sichere Schlüsse ziehen.

Daß die erzielte Wärmemenge hier größer ist als bei den Versuchen mit 0,5 g *Fe*, erklärt sich ungezwungen daraus, daß hier die Reaktion verhältnismäßig ruhig verläuft und somit der

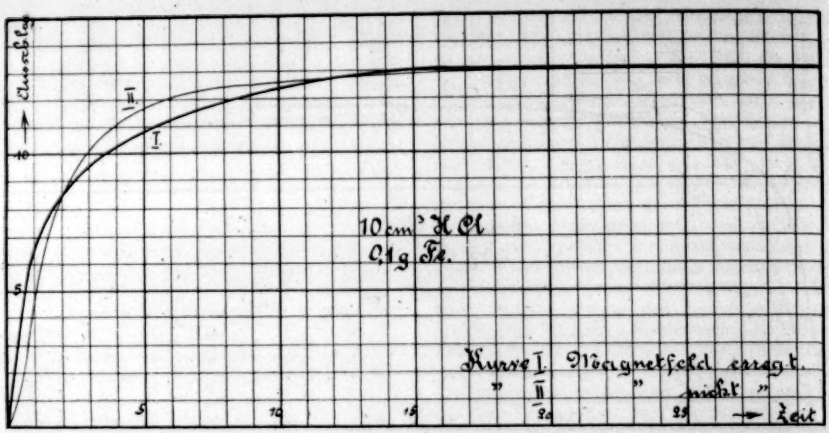


Fig. 2.

abkühlende Einfluß der Gefäßwände wohl ganz in Fortfall kommt.

Man könnte gegen die Versuche noch einwenden, daß sich innerhalb und außerhalb des Feldes mit dem Eisenchlorür verschiedene Beträge von Eisenchlorid bilden. Da die Lösungen in beiden Fällen aber dieselbe Farbe haben, kann der Unterschied nicht groß gewesen sein. Nichols gibt ferner an, daß ein Gehalt von 2 bis 14 Proz. Eisenchlorid auf die entwickelte Wärmemenge keinen Einfluß hat. Ich möchte nach meinen Versuchsergebnissen der Ansicht von Nichols zustimmen, daß sich das Eisenchlorid erst nach Beendigung der Reaktion durch Stehen an der Luft bildet. Aus diesen Gründen scheint mir der Einwand hinfällig zu sein.

Einige Versuche mit verdünnter H_2SO_4 und 0,1 g *Fe* ergaben völlig analoge Resultate. — Zur Kontrolle wurden einige Versuche mit Zink angestellt, welche in Tab. 4 wiedergegeben sind.

Tabelle 4.

5 cm³ verdünnte *HCl*, 0,25 g *Zn*, nicht umgerechnet auf $C = 2{,}0$ und nicht wegen der Strahlungsverluste korrigiert (vgl. Fig. 3).

Zeit in Min.	Magnetfeld erregt	Magnetfeld nicht erregt	Zeit in Min.	Magnetfeld erregt	Magnetfeld nicht erregt
1/4	0,00	0,24	4	7,62	7,63
1/2	0,74	3,47	5	7,60	7,58
3/4	4,64	6,25	6	7,56	7,53
1	6,70	7,61	7	7,54	7,48
1 1/4	7,60	7,88	8	7,52	7,46
1 1/2	7,80	7,89	9	7,50	7,42
1 3/4	7,76	7,85	10	7,48	7,38
2	7,74	7,81	11	7,44	7,34
2 1/2	7,68	7,75	12	7,42	7,31
3	7,66	7,71	13	7,40	7,27
3 1/2	7,64	7,67	14	7,38	7,23
			15	7,36	7,21

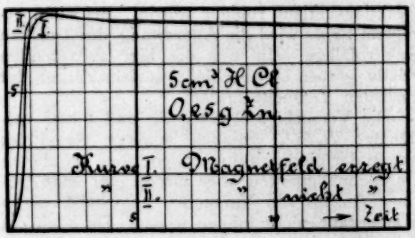


Fig. 3.

Bei erregtem Magnetfelde ist nur ein Versuch, bei nicht erregtem das Mittel aus zwei Versuchen angegeben. Der Verlauf der Reaktion, sowie die erzeugte Wärmemenge wird durch das Magnetfeld nicht beeinflußt. — Um die Anschauungen von Groß experimentell zu prüfen, wurden dann noch einige Versuche angestellt, bei denen sich in der Patrone noch ein kleines Glasrohr befand, in welches 0,17 g *Fe* eingeschmolzen waren. Diese zeigten gegen die vorhergehenden Versuche ohne *Fe* keinen Unterschied. Der verschiedene Diamagnetismus der Flüssigkeiten scheint also keine große Rolle zu spielen, jedenfalls vermag er nicht die beim Eisen beobachteten Unterschiede zu erklären.

Zusammenfassend kann ich als Resultat der Versuche angeben:

Die Unterschiede, welche Nichols bei der Auflösung von *Fe* in *HCl* und H_2SO_4 bei erregtem und nicht erregtem Magnetfelde gefunden, sind durch Nichtberücksichtigung von Fehlerquellen zu erklären. Unter Berücksichtigung dieser ergibt sich bis auf etwa 1 Proz. genau innerhalb

und außerhalb des Magnetfeldes dieselbe Wärmemenge. Der Charakter der Reaktion wird dadurch beeinflußt, daß im Magnetfelde die Eisenteilchen regelmäßig (in Richtung der Kraftlinien) angeordnet werden; außerhalb des Feldes kann die Reaktion je nach der zufälligen Anordnung der Eisenteilchen verschieden verlaufen. Im Magnetfelde verläuft die Reaktion ruhiger, weil das Eisen hier festgehalten wird und nicht mit emporgewirbelt werden kann, vielleicht auch, weil sich die Eisenchlorürlösung um das Eisen konzentriert und so das Eisen vor dem Angriffe der Säure teilweise schützt.

Köthen (Anhalt), Physikalisches Laboratorium des Polytechnikums, Mai 1908.

(Eingegangen 4. Juni 1908.)

Zur Richtungsbestimmung unterseeischer Schallsignale.

Von L. Zehnder.

Die Bedeutung der unterseeischen Schallsignalgebung ist zweifellos im Zunehmen begriffen; um so größer ist ihr Wert, je genauer man die Richtung bestimmen kann, von der die Signale herkommen. Im folgenden möchte ich das Prinzip eines Interferenzapparats angeben, der diesem Zwecke dienen soll, ohne daß ich selber einstweilen in der Lage wäre, die entsprechenden Versuche zur See anzustellen.

Man denke sich etwa an einer vertikal stehenden, mit Handkurbel versehenen Achse unten im Wasser eine horizontale Querstange in ihrer Mitte befestigt; an beiden Enden dieser Querstange sollen sich zwei gleiche für unterseeische Schallaufnahme bestimmte Telephone oder Mikrophone in gleicher Orientierung befinden; der Abstand dieser beiden Schallempfangsapparate werde gleich einer halben Wellenlänge des gehörten Signaltons im Wasser gemacht. Bei einer Schwingungszahl von 725 wäre der genannte Abstand nahezu 1 Meter. Schaltet man die beiden Empfangsapparate in bekannter Weise hintereinander und mit einem Fernhörer in Reihe, so muß man — wenn diese Apparate wirklich ganz gleich sind und gleich wirken — bei jeder Kurbeldrehung zwei Maxima und zwei Minima der Schallstärke im Fernhörer wahrnehmen. Beim Minimum der Schallstärke gibt die Querstange die Richtung des ankommenden Schallsignals an. Ob diese Richtung im einen oder im entgegengesetzten Sinne zu nehmen ist, entscheidet für ein Schiff ohne weiteres eine Änderung seiner Fahrgeschwindigkeit in der noch zweideutigen Richtung: die Fahrt nach der Schallquelle hin läßt den Ton höher, die umgekehrt gerichtete Fahrt läßt ihn tiefer erscheinen. Durch entsprechende Bewegungen des Interferenzapparats allein kann die eindeutige Richtung auch gefunden werden. Wenn es zweckmäßig ist, lassen sich die beiden Schallempfangsapparate leicht in der Weise um eigene Vertikalachsen drehbar einrichten, daß sie in jeder Kurbelstellung ihre günstigste Seite der Schallquelle zukehren. Selbstverständlich ist die beschriebene Vorrichtung an solcher Stelle anzubringen, daß keine störenden Reflexionen das Resultat zu trüben vermögen.

Dasselbe Verfahren kann zur Richtungsbestimmung der Schallfortpflanzung in anderen Medien als Wasser, z. B. in Luft, Anwendung finden.

Halensee-Berlin, Juni 1908.

(Eingegangen 12. Juni 1908).

Über die Anwendung von Selendampf zur Herstellung von lichtempfindlichen Zellen.

Von Wilh. S. Gripenberg.

Bei der Herstellung von Selenzellen kommt es im allgemeinen darauf an, eine dünne Selenschicht auf festen Körpern aufzutragen. Dabei begegnet man oft der Schwierigkeit, daß das Selen an dem Körper nicht haftet, sondern sich in Tropfen sammelt. Besonders ist dies der Fall bei Glas.

Anstatt flüssigen Selens kann man, wie ich gefunden habe, Selendampf benutzen, den man auf der kalten Oberfläche der Selenzelle kondensiert. Man erzielt hierdurch Schichten von außerordentlich geringer Dicke, welche außerdem ziemlich gleichförmig sind. Auf Glas haftet Selen in diesem Falle recht gut.

Um eine Selenzelle, die für diese Auftragungsweise geeignet ist, herzustellen, kann man in folgender Weise verfahren: Auf eine Glasplatte werden zwei Furchen oder Rillen nebeneinander eingeätzt, so daß ihre Länge möglichst groß wird; sie werden innen mit Platin bekleidet und dann die Platte den Selendämpfen ausgesetzt; dabei darf die Platte nicht zu heiß werden, weil das Selen dann zu größeren Tropfen zusammenfließt; auch empfiehlt es sich, die Sublimation in einer trockenen Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen.

Nach Marc soll Zusatz von Silber die Lichtempfindlichkeit erhöhen. Um das Selen silberhaltig zu machen, könnte man vielleicht die Glasplatte vor der Sublimation äußerst schwach versilbern.

Diese Zellen sind leicht gegen atmosphärische und andere Einflüsse zu schützen; ein anderer Vorteil ist, daß Kurzschluß ausgeschlossen ist, trotzdem die Leiter sehr nahe aneinander liegen und die Zelle somit kleinen Widerstand im Verhältnis zu ihrer Größe hat.

Masaby (Finnland, Rußl.), 15. Juni 1908.

(Eingegangen 20. Juni 1908.)

BESPRECHUNGEN.

F. Nölke, Das Problem der Entwicklung unseres Planetensystems. Aufstellung einer neuen Theorie nach vorhergehender Kritik der Theorien von Kant, Laplace, Poincaré, Moulton, Arrhenius u. a. 8. XII u. 216 S. mit 3 Textfiguren. Berlin, J. Springer. 1908. M. 6.—

Der Verfasser setzt zunächst auseinander, weshalb die bisherigen kosmogonischen Theorien ihm als unzulänglich erscheinen; die Berechtigung dieser Kritik dürfte indessen nicht immer zweifelsfrei sein. An Stelle der älteren Theorien der Entwickelung unseres Planetensystems setzt er eine neue, deren Begründung den Hauptinhalt des Buches bildet. Als Urform nimmt er einen Nebel von elliptisch spiraliger Struktur an, in dessen Innerem jedoch nicht das Newtonsche Gravitationsgesetz gelten solle, sondern an dessen Stelle eine Art molekularer Anziehung. Gleichzeitig mit einer zentralen Verdichtung, der späteren Sonne, hätten sich mehrere selbständige Kondensationskerne gebildet, denen die großen Planeten ihre Entstehung verdankten. Hierbei hätte der Äther und die zwischen den einzelnen Verdichtungszentren fein verteilte Nebelmasse einen widerstehenden Einfluß auf die Bewegungsvorgänge ausgeübt. Aus diesen Grundannahmen heraus entwickelt dann der Verfasser seine Theorie. E. Przybyllok.

M. Möller, Exakte Beweise für die Erdrotation. gr. 8. IX, 58 u. 30 S. Wien, A. Hölder. 1908. M. 1.—

Die anscheinend für Unterrichtszwecke geschriebene Abhandlung bringt eine sehr ausführliche Darstellung der Beweise für die Erdrotation, wie sie aus dem Foucaultschen Pendelversuch, der Erhaltung der Rotationsebene beim Kreisel und der Abweichung frei fallender Körper von der Lotlinie gefolgert werden können. Als Anhang ist eine Vorlesung von J. Stefan über die Gesetze der relativen Bewegung abgedruckt. E. Przybyllok.

A. Righi und B. Dessau, Die Telegraphie ohne Draht. 2. vervollständ. Auflage. gr. 8. XIV u. 665 S. mit 312 Abbildungen. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1907. M. 15.—, gebunden M. 16.50.

Unsere deutsche Literatur ist leider sehr arm an Büchern, die, wie das vorliegende, populär im besten Sinne des Wortes geschrieben sind und dennoch den Leser bis in die feinsten Einzelheiten der Wissenschaft und Technik führen. In selten glücklicher Weise verstehen es die Verfasser, die Lektüre ihres inhaltreichen Werkes fesselnd zu gestalten, so daß sowohl der Laie wie der Fachmann stets Anregungen daraus empfängt. Die physikalischen Prinzipien der elektromagnetischen Wellen sowie auch die technischen Ausführungen der Apparate für die Telegraphie sind in überaus klarer und durchsichtiger Schilderung vorgetragen; stets ist der historischen Entwicklung sowie den verschiedensten heute herrschenden Anschauungen volle Beachtung geschenkt. Während für den Gebildeten, der das Buch als Einführung in das Gebiet der drahtlosen Telegraphie benutzen will, die einheitliche Verarbeitung der vielen in der Literatur vorhandenen Spezialabhandlungen von Nutzen ist, erhält es für den Fachmann seinen besonderen Wert durch die kritische Sichtung und die zahlreichen Literaturbelege der einschlägigen Arbeiten in- und ausländischer Forscher. Das Werk gehört zu den besten, die die Weltliteratur auf diesem Gebiete besitzt. R. Rüdenberg.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Aachen Dr. Friedrich Bidlingmaier (bisher an der Universität Berlin) für Geophysik, an der Universität Bonn Dr. Hans Meerwein für analytische Chemie, an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Hermann Bertschinger für Maschinen-Ingenieurwesen.

Ernannt: Der ord. Professor an der böhmischen technischen Hochschule in Brünn Dr. Friedrich Prohazka zum ord. Professor der darstellenden Geometrie an der böhmischen technischen Hochschule in Prag, der Vorsteher der aeronautischen Abteilung des Frankfurter Physikalischen Vereins Dr. Kurt Wegener zum Leiter des Observatoriums auf Samoa, Dr. Franz Linke in Göttingen zum Leiter der aeronautischen Abteilung des Physikalischen Vereins in Frankfurt a/M., zu Lehrern der Chemie an der Harvard-Universität in Cambridge Dr. H. E. Bigelow, G. L. Kalley und E. R. Ringel, an der Cornell-Universität in Ithaca zum Dozenten der Chemie Dr. F. D. Schatterly, zu Dozenten der Physik Dr. F. A. Molby, Dr. G. W. Naysmith, Dr. A. A. Sommerville und Dr. O. Tugman.

Berufen: Zum Direktor des chemischen Instituts der Universität Halle der bisherige a. o. Professor daselbst Dr. Daniel Vorländer (an Stelle des sein Amt niederlegenden Geh. Rat Professor Dr. Jakob Volhard), der Privatdozent an der Universität München Dr. Julius Sand als a. o. Professor der Chemie an die Universität Berlin, der a. o. Professor der theoretischen Astronomie an der Universität Göttingen Dr. Gustav Herglotz zum ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Wien, der Professor an der tierärztlichen Hochschule in Berlin Dr. Emil Abderhalden zum ord. Professor der physiologischen Chemie an der Universität Tübingen.

Verliehen: Dem Professor der Meteorologie Dr. H. Hergesell an der Universität Straßburg den Titel eines Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates, dem Privatdozenten für Astronomie an der Universität Berlin Dr. Friedrich Ristenpart der Titel Professor.

Gestorben: Der frühere Professor der Arzneimittellehre an der Universität Berlin Dr. Oskar Liebreich, der Professor der Geometrie an der Universität Lausanne Dr. Henri Joly.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.